



# Assemblage or/polymère d'épaisseur nanométrique : influence de la température sur les propriétés physiques

David Siniscalco

## ► To cite this version:

David Siniscalco. Assemblage or/polymère d'épaisseur nanométrique : influence de la température sur les propriétés physiques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université du Maine, 2014. Français. NNT : 2014LEMA1022 . tel-01226355

**HAL Id: tel-01226355**

**<https://theses.hal.science/tel-01226355>**

Submitted on 9 Nov 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Thèse de Doctorat

**David SINISCALCO**

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
**grade de Docteur de l'Université du Maine**  
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

**École doctorale :** ED3MPL

**Discipline :** Section 28 : Milieu dense et matériaux

**Spécialité :** Physique

**Unité de recherche :** Institut des Molécules et Matériaux du Mans  
Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans

**Soutenue le Mardi 23 septembre 2014**

**Thèse N° : 77 283**

## **Assemblage or/polymère d'épaisseur nanométrique : influence de la température sur les propriétés physiques**

### **JURY**

Rapporteurs :	<b>Philippe LECLERE</b> , Chercheur qualifié du FRS-FNRS, Université de Mons (Belgique) <b>Yves GROHENS</b> , Professeur, LIMATB (Lorient)
Examineurs :	<b>Patrick SIMON</b> , Directeur de Recherche, CEMHTI (Orléans) <b>Guy LOUARN</b> , Professeur, Institut Jean Rouxel (Nantes)
Invité(s) :	<b>Denis MOUNIER</b> , Maître de Conférences, IMMM (Le Mans)
Directeur de Thèse :	<b>Jean-François BARDEAU</b> , Chargé de Recherche, IMMM (Le Mans)
Co-directeur de Thèse :	<b>Nicolas DELORME</b> , Maître de Conférences, IMMM (Le Mans)



## Résumé :

Cette thèse s'inscrit dans une volonté de décrire l'impact de la température sur des systèmes hybrides et plus particulièrement sur un système or/polymère. L'utilisation et l'étude des propriétés de l'or en couche mince est un sujet d'actualité comme le montre le nombre important de publications chaque année (>6000). Les domaines d'applications sont nombreux en particulier dans les secteurs de l'électronique, du médical ou de l'énergie... De nombreux facteurs peuvent modifier les propriétés physiques (structure, électrique, optique) des assemblages nanométriques. Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier l'influence sur les propriétés physiques de l'assemblage de la température du substrat lors du dépôt des couches minces d'or.

Dans une première partie, les effets de la température sur la morphologie des surfaces des assemblages seront mis en évidence par une étude statistique d'images AFM. Afin de réaliser cette analyse nous avons développé une nouvelle méthode d'analyse de surface granulaire nommée - *l'Interfacial Differential Function*. Nous démontrerons l'efficacité de cette méthode statistique vis-à-vis des méthodes existantes en analysant différentes surfaces modèles et, en extrayant les distances caractéristiques (taille de grains, distance inter-grains). La méthode a ensuite été appliquée avec succès à l'étude de l'évolution de la morphologie de films minces d'or déposés sur silicium en fonction de la température du substrat lors du dépôt. Nous avons ainsi pu montrer que, contrairement à ce qui était décrit jusqu'ici dans la littérature, l'augmentation de la rugosité observée lorsque la température de dépôt augmente n'était pas due à une augmentation de la largeur des grains.

Dans une seconde partie, nous étudierons l'évolution de la structure interne des assemblages en fonction de la température de dépôt. La forte influence des propriétés thermiques du polymère sur la structure de l'assemblage nanométrique or/polymère a été mise en évidence par réflectivité de rayons X et par microscopie électronique à transmission. La combinaison de la réflectivité de rayons x associée avec la microscopie à force atomique nous a permis de révéler l'évolution avec la température de la structure qui passe d'une structure stratifiée à basse température à une structure plus complexe de type composite avec la présence de polystyrène en surface pour les hautes températures.

Dans une dernière partie, l'impact de la température sur les propriétés électriques, optiques des assemblages sera présenté. Le passage d'une surface conductrice à faible température à une surface isolante à haute température sera mis en évidence via une étude originale basée sur une cartographie de résistance électrique réalisée par AFM. Les propriétés d'exaltation optique seront quant à elles présentées à travers une étude par spectroscopie Raman.

En conclusion, les résultats de ce travail seront mis en perspectives par rapport à des applications potentielles telles que l'électronique flexible ou la fabrication de capteurs.

### Abstract :

This thesis is part of an effort to describe the impact of temperature on hybrid systems and more particularly on a gold/polymer system. The use and study of properties of gold thin film is a timely topic as evidenced by the large number of publications each year (>6000). The fields of applications are numerous especially in areas of electronics, medical or energy... Many factors can modify physical properties (structural, electrical, optical) of nanoscale assemblies. In this work, we have chosen to study the influence on physical properties of the assembly of the substrate temperature during the deposition of thin layers of gold.

In the first part, effects of temperature on the surface morphology of the assemblies will become apparent from a statistical study of AFM images. To perform this analysis we have developed a new granular analysis method called *IDF* – Interfacial Differential Function. We will demonstrate the effectiveness of this statistical approach against the existing methods by analyzing different models and surfaces, by extracting the characteristic distances (grain size, inter-grain distance). The method has been successfully applied to the study by demonstrating changes in the morphology of thin films deposited on silicon versus the temperature of the substrate during deposition. We were able to show that, contrary to what previously described in the literature, the increased roughness observed when the deposition temperature increased, is not due to an increase in the width of the grains.

In a second part, we will study the evolution of the internal structure of assemblies based on the deposition temperature. The strong influence of the thermal properties of the polymer structure on the gold/polymer nano-assembly has been shown by X-ray reflectivity and transmission electron microscopy. The combination of x-ray reflectivity associated with the atomic force microscopy has allowed us to reveal the evolution with the temperature of the structure changes from a layered structure at low temperature to a more complex structure of composite type with the presence of polystyrene on the surface for high temperatures.

In the last part, the impact of temperature on optical electric properties, assemblies will be presented. The transition from a conductive surface at low temperature to a high temperature insulating surface will be highlighted via an original study based on a mapping of electrical resistance produced by AFM. Optical exaltation properties will be presented through a study by Raman spectroscopy.

In conclusion, results of this work will be put in perspective with respect to potential applications such as flexible electronics and fabrication of sensors.

# ***Remerciements***

Voilà la fin de trois ans d'étude qui ont pu se faire au sein de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans. Je tiens donc à remercier l'ensemble des personnes du laboratoire qui m'ont accueilli, aidé et soutenu durant ces trois années de thèse mais aussi pendant mes stages de master 1 et 2, particulièrement Jean-Marc Grenèche pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier Yves Grohens et Philippe Leclère pour avoir accepté de rapporter ce travail ainsi que Patrick Simon et Guy Louarn pour avoir leur participation au jury. Merci à eux, pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail, au temps pris pour me lire, ainsi que pour vos remarques et questions lors de la soutenance. Ces différents échanges m'ont permis d'apprendre encore et donné de nouvelles pistes d'étude. Je tiens à remercier également les équipes qui m'ont accueilli dans leur laboratoire pour diverses expériences : merci à Patrick Simon de nous avoir accueillis à Orléans pour pouvoir faire de la spectroscopie Raman et à Nicolas Gautier pour m'avoir montré comment faire de la microscopie électronique à transmission à Nantes.

Aucun de ces travaux n'aurait pu être exécuté sans le soutien de mes directeurs de thèse Jean-François BARDEAU et Nicolas DELORME. Je tiens donc à les remercier très chaleureusement de leur confiance, de leur amitié et du temps qu'ils ont pris pour moi pour me former et m'écouter. Ils ont toujours su être disponibles (même à des horaires tardifs) et m'ont énormément appris. D'un point vu scientifique et humain, je tiens vraiment à les remercier et à les associer à cette réussite personnelle. J'ai vraiment passé trois années excellentes grâce à vous.

Merci à Denis Mounier aussi pour son aide sur la partie thermoréfectance.

Les bons moments n'ont pas été partagés qu'avec eux, je tiens donc à remercier particulièrement Mathieu Edely qui m'a formé à l'évaporation thermique le premier jour de mon stage de master 1 et qui au fil du temps et des années est devenu un ami. Merci à lui pour ses conseils, son humour pointu mais aussi pour ses encouragements et son écoute.

Etant maintenant passé du côté obscur des thésards, je lui souhaite vraiment bon courage pour la suite et bonne réussite. J'espère qu'on aura l'occasion de se recroiser pour quelques échanges de volants.

Merci à Frédéric Amiard pour son soutien au jour le jour à la pause « café » et pour son humour se faisant l'écho de celui de Mathieu. J'ai vraiment passé de supers moments. Merci également à Sébastien et son célèbre accent chantant du sud. J'ai passé de bons moments de rigolades au travail que ce soit sur mes thermocouples ou en discutant rugby.

Je tiens aussi à remercier Claude Cosnard qui m'a redonné goût à la physique alors que j'avais juré de ne plus jamais en faire en sortant de classe préparatoire.

Un grand merci à « Momo » qui a soutenu avant moi et avec qui j'ai aussi partagé de bons moments. Merci pour ta disponibilité et ton aide précieuse pour la réflectivité de rayons x. Bon courage à toi pour la suite avec ta petite famille. Merci à Thomas Beuvier pour son aide, et pour sa bonne humeur quotidienne. Je crois que nos conversations complètement décalées vont vraiment me manquer.

Je souhaite bon courage à Ophélie, Romain, Kenza, Héloïse, Marco et Victor qui ont partagé beaucoup de moments avec moi, qui m'ont aussi supporté au jour le jour dans les bons et les mauvais moments et qui vont bientôt subir le même sort que moi. Bonne chance pour la dernière ligne droite !!

Merci aussi à Nicolas et Fabienne pour leur bonne humeur quotidienne et leurs encouragements, ainsi qu'à l'ensemble des secrétaires que j'ai pu connaître et qui m'ont toujours aidé.

Je pense que personne ne comprendrait que je ne remercie pas la célèbre « Mumu » et sa « cafet », lieu de rencontre et de détente mais aussi d'échange et de réconfort lors de moments de doute.

Merci aussi à Christophe, Anthony et Aline qui ont partagé cette aventure avec moi.

Enfin, un grand merci à ma famille entière pour leur soutien et leur encouragement ainsi que leur présence, pour ceux qui le pouvaient le jour de ma soutenance. J'ai une pensée particulière pour ma grand-mère qui est partie trop tôt pour pouvoir être présente avec moi jusqu'à la fin mais qui reste toujours présente dans mes pensées à mes côtés.







# **Table des Matières**

<b>CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART .....</b>	<b>5</b>
<b>1 PROPRIETES DE L'OR.....</b>	<b>7</b>
1.1 SOUS FORME MASSIQUE.....	7
1.2 PROPRIETES DE L'OR A L'ECHELLE NANOMETRIQUE.....	10
<b>2 METHODE DE DEPOT DES FILMS MINCES D'OR.....</b>	<b>14</b>
<b>3 CONTROLE DES PROPRIETES DES FILMS D'OR.....</b>	<b>20</b>
3.1 CONTROLE DE LA MORPHOLOGIE DES FILMS MINCES D'OR.....	20
3.1.1 <i>Influence du substrat.</i> .....	20
3.1.2 <i>Influence des conditions de dépôts.</i> .....	22
3.1.3 <i>Influence de la vitesse de dépôt, du vide.</i> .....	22
3.1.4 <i>Influence de l'épaisseur déposée.</i> .....	23
3.1.5 <i>L'effet du traitement thermique.</i> .....	24
<b>4 CAS PARTICULIER DES SUBSTRATS POLYMERES.....</b>	<b>26</b>
4.1 INTRODUCTION.....	26
4.2 APPLICATIONS DES ASSEMBLAGES OR/POLYMERE.....	28
<b>5 CONCLUSION.....</b>	<b>32</b>
<b>CHAPITRE 2 : CARACTERISATION DE SURFACE GRACE A UNE NOUVELLE METHODE.....</b>	<b>37</b>
<b>1 REVUE DES METHODES DE CARACTERISATION DE LA TOPOGRAPHIE D'UNE SURFACE. ....</b>	<b>41</b>
1.1 PROFIL DES HAUTEURS. ....	41
1.2 LA RUGOSITE. ....	41
1.3 LA FONCTION DE DENSITE SPECTRALE DE PUISSANCE (PSDF) .....	43
1.4 LA FONCTION D'AUTO-COVARIANCE (ACV).....	44
1.5 LA FONCTION D'AUTOCORRELATION DES HAUTEURS (HHCF).....	46
1.6 INTRODUCTION D'UNE NOUVELLE METHODE D'ANALYSE STATISTIQUE : LA FONCTION IDF (INTERFACIAL DIFFERENTIAL FUNCTION). ....	47
<b>2 COMPARAISON DES DIFFERENTES METHODES D'ANALYSE STATISTIQUE .....</b>	<b>49</b>
<b>3 INFLUENCE DE LA HAUTEUR, TAILLE ET FORME DES GRAINS SUR L'IDF.....</b>	<b>53</b>
3.1 INFLUENCE DE LA HAUTEUR DES GRAINS SUR L'IDF.....	53
3.2 INFLUENCE DE LA DISTANCE INTER-GRAINS. ....	54
3.3 INFLUENCE DE LA TAILLE DE GRAIN S.....	56
<b>4 ETUDE STRUCTURALE DE FILMS MINCES D'OR DEPOSES SUR SILICIUM. ....</b>	<b>59</b>
4.1 FABRICATION DES ECHANTILLONS .....	59
4.2 ANALYSES.....	59

### **CHAPITRE 3 : TRANSITIONS STRUCTURALES DES ASSEMBLAGES NANOMETRIQUES HYBRIDES**

<b><u>METAL/POLYMERE</u></b> .....	<b>67</b>
<b>1</b> <b>PREPARATION DES ECHANTILLONS</b> .....	<b>69</b>
1.1    ELABORATION DE COUCHES MINCES PAR SPIN-COATING .....	71
1.2    DEPOT D'OR. ....	76
<b>2</b> <b>ETUDES PAR AFM DE LA MORPHOLOGIE DE LA SURFACE DES ASSEMBLAGES PS/OR.</b> .....	<b>77</b>
<b>3</b> <b>ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA STRUCTURE INTERNE DES ASSEMBLAGES PAR REFLECTIVITE DE RAYONS X</b> .....	<b>82</b>
<b>4</b> <b>CONCLUSION</b> .....	<b>92</b>

### **CHAPITRE 4 : ETUDE DE L'EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DES ASSEMBLAGES HYBRIDES**

<b><u>METAL/POLYMERE EN FONCTION DE LEUR STRUCTURE INTERNE</u></b> .....	<b>95</b>
<b>1</b> <b>ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES GRACE A L'AFM</b> .....	<b>96</b>
<b>2</b> <b>ETUDE DE L'ADHESION DE LA COUCHE D'OR SUR LE POLYMERE</b> .....	<b>101</b>
<b>3</b> <b>EXALTATION RAMAN SUR MATERIAUX HYBRIDES METAL/POLYMERE</b> .....	<b>106</b>
3.1    PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	110
3.2    CONCLUSION.....	119
<b>4</b> <b>ETUDE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE</b> .....	<b>119</b>
4.1    CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	120
4.2    MODELISATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE .....	124
4.3    PARTIE EXPERIMENTALE .....	130
4.4    COMPARAISON DES SIGNAUX ET ANALYSE. ....	134
<b>5</b> <b>CONCLUSION</b> .....	<b>138</b>

<b><u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u></b> .....	<b>141</b>
---	------------

<b><u>ANNEXES</u></b> .....	<b>147</b>
<b>1</b> <b>ETUDE DE LA NON-LINEARITE DE L'INTENSITE RAMAN</b> .....	<b>148</b>
1.1    INTRODUCTION .....	148
1.2    PREPARATION. ....	149
1.3    IMPACT DU TYPE DE LASER A GAZ SUR LA MESURE .....	150
1.4    MODELISATION .....	156
1.5    CONCLUSION.....	161

<b>2</b>	<b>ETUDE DE LA REPONSE IMPULSIONNELLE D'UN SYSTEME CONSTITUE D'UN FILM MINCE EN CONTACT AVEC UN SUBSTRAT .....</b>	<b>164</b>
2.1	CONDUCTION ET CHALEUR .....	165
2.2	APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE.....	166
2.3	LES EQUATIONS AUX FRONTIERES DU MILIEU .....	168
2.4	LOI DE FICK .....	170
2.5	TRANSFORMATION DE LAPLACE.....	172
2.6	CAS GENERAL .....	183
<b>3</b>	<b>MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE .....</b>	<b>191</b>

# Chapitre 1

---

## Etat de l'art

---

De nos jours, à l'ère de la miniaturisation, il n'est plus à démontrer que les nano-objets et les films minces d'épaisseur nanométrique présentent un intérêt croissant dans des domaines aussi variés que la micro-technologie, la biologie, le médical, l'optique, la catalyse ou la métallurgie [1]. Compte tenu de leurs dimensions, formes, structures, fonctionnalités... les nanomatériaux offrent des propriétés spécifiques qui permettent d'imaginer de nouvelles stratégies d'élaboration, de structuration pour de nouvelles applications.

Parmi ces matériaux, les assemblages ou couches minces offrent de nombreuses possibilités dans les domaines optiques, électriques, métallurgiques ou de la catalyse...

En particulier, les films d'or font l'objet de nombreuses recherches académiques et industrielles. Ainsi, entre 2001 et 2010, le nombre d'articles contenant les mots « gold AND surface » a tout simplement doublé et atteint aujourd'hui 6 000 articles par an. Bien que ce métal soit rare et coûteux (30 580.00 \$ du kilogramme), sa consommation mondiale ne cesse de progresser (350-400 tonnes d'or par an en 2003 et 2 700 en 2012) [2]. Cette forte utilisation s'explique par certaines propriétés caractéristiques de l'or qui sont sa couleur jaune utilisée en joaillerie, son excellente inertie chimique, sa malléabilité et sa très bonne conductivité électrique.

Certes d'autres métaux peuvent avoir des propriétés équivalentes ou supérieures mais seul l'or combine l'ensemble de ces propriétés. A l'heure actuelle, comme le montre l'étude de Prats-Alfonso et al. [3] (Figure 1), le dépôt d'or en couche mince ne concerne plus uniquement le domaine de la joaillerie mais également ceux de l'électronique, des procédés chimiques, des traitements de surface, de la structuration ou des monocouches auto-assemblées mais aussi des capteurs

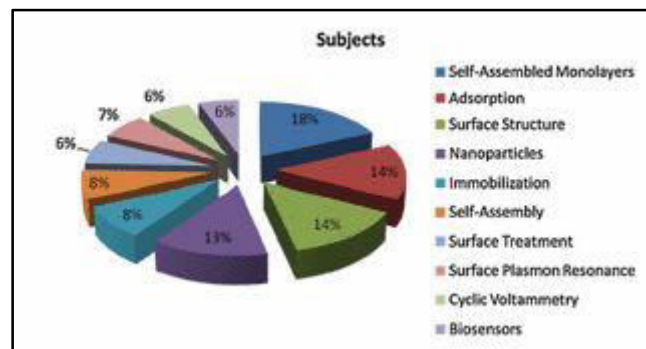


Figure 1: Domaines d'utilisations de l'or dans la littérature de 2004 [2]

De nos jours, des films ultra-minces d'or (<10 nm) sont déposés pour recouvrir des systèmes optiques afin de réaliser des réflecteurs ou systèmes antireflets et anti-UV. De manière plus spécifique, des couches minces d'or sont incorporées dans la verrière des Rafales (Dassault Aviation) pour leurs propriétés d'absorption des ondes radar. Les films minces trouvent également toute leur place dans l'électronique et les MEMS (MicroElectroMechanical Systems) où leurs propriétés mécaniques sont utilisées [4]. Les couches d'or se retrouvent également dans les panneaux photovoltaïques [5] où une couche de 0.5 nm déposée à l'interface des couches d'indium et de la couche organique donneuse d'électron permet d'augmenter leur efficacité.

La variété des applications des films minces d'or tient surtout à leurs propriétés physiques caractéristiques qui peuvent différer grandement des propriétés de l'or massif. Dans cet état de l'art, nous allons détailler ces différentes propriétés et nous nous attacherons également à étudier les moyens expérimentaux de les contrôler. Enfin, nous étudierons plus particulièrement les systèmes dans lesquels le film d'or est déposé sur des substrats polymères.

## **1 Propriétés de l'or.**

### **1.1 Sous forme massive.**

Les principales propriétés de l'or massif (symbole chimique Au) sont résumées dans le Tableau 1. Dans la suite, nous allons détailler certaines de ces propriétés.

Propriété	Valeur
Masse volumique	19 300 kg.m <sup>-3</sup>
Rayon Atomique	1.44 Å
Point de fusion	1 064.18 °C
Point d'ébullition	2 856 °C
Chaleur massique	128.8 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Résistivité électrique	2.05*10 <sup>-5</sup> (à 0°C) Ω.cm
Conductivité thermique	314.4 (à 0°C) W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

Tableau 1 : Récapitulatif des principales propriétés de l'or (source : CRC Handbook of Chemistry and Physics, D.R. Lide (ed.) (Taylor and Francis, London, 2008) [6])



## Structure cristallographique

L'or à une structure cristallographique cubique face centrée (cfc) avec un paramètre de maille  $a$  de 407,9 pm.

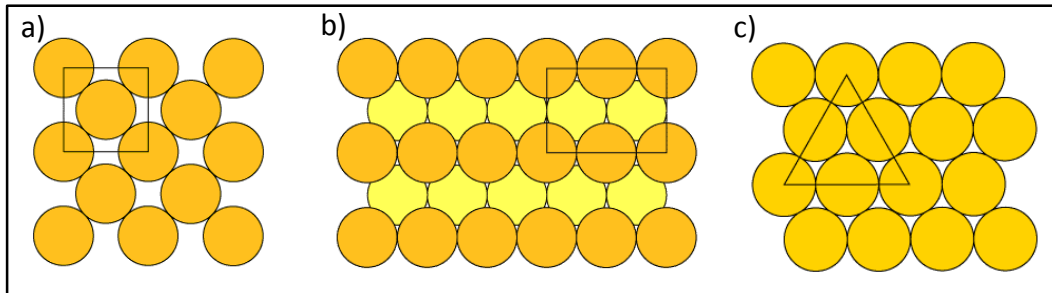


Figure 2 : Représentation cristallographique de l'or a) (100), b) (110), c) (111).

Les surfaces d'or peuvent subir des phénomènes de reconstruction suivant trois orientations cristallographiques différentes (111), (110) et (100) (Figure 2). En général, les métaux cubiques à faces centrées peuvent présenter une reconstruction de surface suivant les plans (110) et (100) mais très peu peuvent le faire suivant le plan (111). Le tableau 2 montre que ces orientations ont des implications sur les propriétés des surfaces d'or. En effet, on remarque des différences d'énergie de surface en fonction des orientations cristallographiques. Dans le cas de la reconstruction (111), assez rare dans les métaux, l'énergie de surface est plus faible ( $0.8 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ) car c'est la configuration qui présente le moins de vide entre les atomes.

Surface cristallographique	Energie de surface en $\text{J}/\text{m}^2$	Energie de surface en $\text{meV}/\text{\AA}^2$	Reconstruction la plus stable
(111)	0.8	50	$\sqrt{3} * 22 \pm 1$
(110)	1.28	80	$1*2$
(100)	1.60	100	$5*20$

Tableau 2: Energies de surface suivant les orientations cristallographique de l'or [7]

Ces valeurs d'énergie de surface auront un impact fort sur la qualité de l'adhérence de l'or avec des matériaux qui ont des énergies de surface plus faible (comme le verre ou le silicium) [8]. Or, on sait que l'adhérence du film d'or est une propriété fondamentale pour assurer la stabilité des systèmes.

## Propriétés physiques

L'or a une densité de  $19.3 \text{ g/cm}^3$  et son point de fusion est de  $1064^\circ\text{C}$ . Il possède des électrons libres (configuration électronique  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ ) permettant de conduire l'électricité avec une très faible résistivité ( $22.10^{-9} \Omega\cdot\text{m}$  à l'ambient). C'est aussi un très bon conducteur thermique, meilleur que l'aluminium mais moins bon que l'argent ou le cuivre. Sa grande résistance à la corrosion provient de son haut potentiel d'ionisation (9.2 eV) par rapport à d'autres métaux comme l'argent (7.6 eV) ou le cuivre (7.7 eV). Par conséquent, les surfaces d'or pur sont le plus souvent dépourvues de couche d'oxyde.

De manière générale, les propriétés optiques des matériaux peuvent être décrites en considérant la permittivité diélectrique complexe,  $\varepsilon$ , de ceux-ci. En effet l'indice optique complexe,  $n^*$ , d'un matériau est relié à la permittivité par la relation :

$$n^* = n + ik = \sqrt{\varepsilon} \quad (\text{Equation 1.1})$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{Equation 1.2})$$

La figure 3 montre la permittivité de l'or et de deux autres métaux (argent et cuivre). Les courbes sont similaires seules les énergies de transition sont différentes.

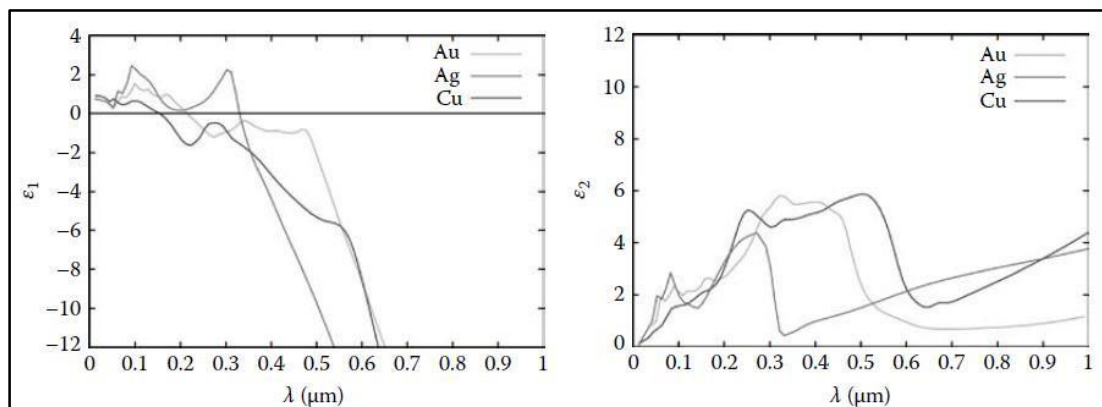


Figure 3 : Partie réelle ( $\varepsilon_1$ ) et imaginaire ( $\varepsilon_2$ ) de la permittivité complexe de différents métaux. [6]

Le début de la transition à 500 nm pour l'or entraîne une stabilisation de la permittivité réelle autour de la valeur -1 dans la région 250-500 nm. Cela correspond à la résonance plasmons observable pour les nanoparticules d'or [9]. En effet dans le cas d'une réflexion totale de la lumière, une onde évanescente est transmise à travers le matériau. Les photons de l'onde peuvent alors rentrer en résonance avec les électrons libres d'un métal déposé sur le substrat. La figure 4 montre qu'à l'inverse de l'argent qui reflète quasiment la totalité du

spectre visible, on observe une forte augmentation de la réflectivité de l'or massif à partir de 500 nm ce qui explique sa couleur jaune brillante. On peut également noter que l'or est l'un des meilleurs réflecteurs dans le domaine de l'infrarouge [9].

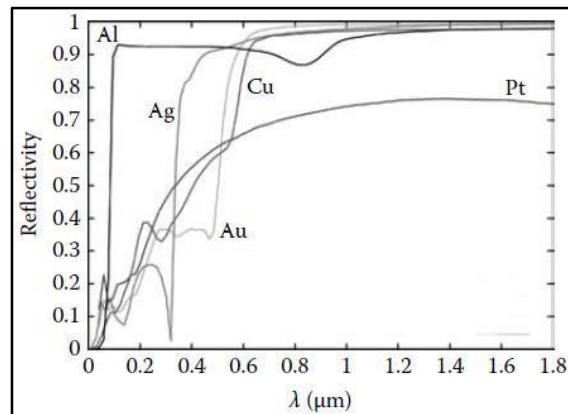


Figure 4 : Réflectivité de métaux « massiques » [6].

En termes de propriétés mécaniques, le module d'Young de l'or est de 79 GPa ce qui montre, en le comparant à d'autres (ex : celui du fer est de 196 GPa), qu'il est l'un des métaux les plus facilement malléable [6]. C'est pourquoi on utilise l'or sous forme d'alliages lorsqu'on veut améliorer sa résistance mécanique.

Toutes ces propriétés sont connues depuis longtemps mais nous allons voir par la suite que, comme très souvent, lorsque les dimensions des matériaux sont réduites à des échelles nanométriques, les propriétés des films minces d'or peuvent être assez différentes de celles du matériau massif.

## 1.2 Propriétés de l'or à l'échelle nanométrique.

De nombreux auteurs ont étudié le point de fusion de particules d'or de dimension nanométrique [10-12]. Lorsque leur diamètre est inférieur à 20 Å, la température de fusion peut alors descendre jusqu'à 430°C [10]. De même, une autre étude [11] a confirmé, en utilisant une méthode pompe-sonde, la dépendance de la température de fusion avec la taille des particules. De plus, pour des températures de l'ordre de 290°C, la forme des particules est totalement modifiées (elles ne sont plus sphériques). La mobilité de surface est donc présente à l'échelle nanométrique même pour des nanoparticules et induit des changements très

importants. Ces expériences mettent en avant, un modèle pour ces systèmes. En effet, les particules ne doivent pas être vues comme telles mais comme une structure avec un « cœur » aux propriétés spécifiques et une « coquille » l'entourant, ayant elle aussi ses propres propriétés.

### **Propriétés électriques**

Pour un film mince d'or, il y a une épaisseur critique pour laquelle la couche n'est pas complète et donc moins conductrice. Typiquement une épaisseur d'environ 6 nm [13] est nécessaire pour commencer à observer un phénomène de conduction. Alkahtib et al. ont observé un comportement non-ohmique de films métalliques pour des épaisseurs comprises entre 10 nm et 39 nm [14]. Pour ces films d'or, une résistance de 10 GΩ est mesurée. Cela s'explique par le fait qu'il existe une épaisseur critique en dessous de laquelle le film n'est pas continu et conduit alors très peu l'électricité (le début de la conduction étant visible à partir de 6 nm). L'épaisseur pour laquelle le film devient continu est comprise entre 34 et 39 nm. En dessous de cette épaisseur le film est formé de grains d'or séparés par des vides appelés joints de grains. Dans ce cas, les auteurs suggèrent que l'électricité est conduite par effet tunnel entre les joints de grains pour des films d'épaisseur située entre 6 et 39 nm. Dans le cadre d'une jonction métal-isolant-métal, l'équation de Simmons (équation 3) [15] décrit le phénomène de conduction :

$$I = \frac{eA}{2\pi d^2} \left[ \phi e^{-\left(\frac{4\pi\sqrt{2m}}{h}\right)d\sqrt{\phi}} - (\phi + eV)e^{-\left(\frac{4\pi\sqrt{2m}}{h}\right)d\sqrt{\phi + eV}} \right] \text{ (Equation 1.3)}$$

Où  $A$  désigne la surface effective de l'effet tunnel,  $e$  est la charge de l'électron et  $m$  sa masse,  $h$  désigne la constante de Planck et  $d$  est la distance de l'effet tunnel (distance entre deux particules) et  $\phi$  est la barrière de l'effet tunnel à franchir. Cette expression peut être simplifiée en fonction du courant que l'on applique :

Si  $eV < \Phi_c$  :

$$I = \frac{eA}{2\pi h L^2} \left[ \left( \phi - \frac{eV}{2} \right) e^{-\left( \frac{4\pi\sqrt{2m}}{h} \right) d \sqrt{\phi - \left( \frac{eV}{2} \right)}} - \left( \phi + \frac{eV}{2} \right) e^{-\left( \frac{4\pi\sqrt{2m}}{h} \right) d \sqrt{\phi + \frac{eV}{2}}} \right] \quad (\text{Equation 1.4})$$

Si  $eV > \Phi_c$  :

$$I = \frac{e^3 A * V^2}{4\pi h * \phi_c} \left[ e^{-\left( \frac{8\pi\sqrt{2m}}{h} \right) * \left( \frac{\phi_c}{2} \right)^{3/2} * \left( \frac{L}{eV} \right)} \right] \quad (\text{Equation 1.5})$$

$L$  et  $\Phi_c$  désignent respectivement la distance inter-gains entre les îlots d'or et la hauteur de la barrière à l'interface jonction-or.

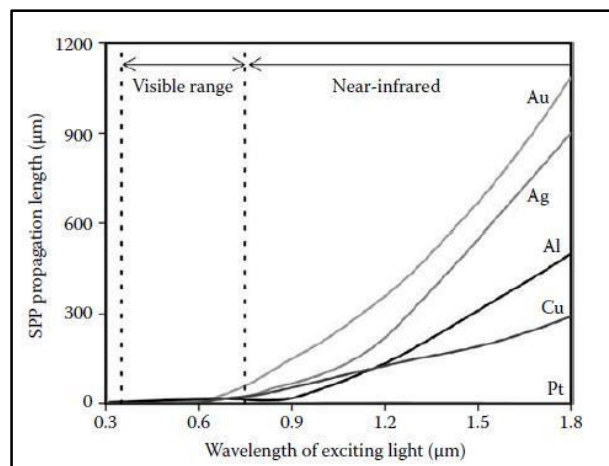
L'équation (1-4) montre alors un effet tunnel direct entre deux îlots d'or séparés d'une distance  $d=L$  ici, alors que l'équation (1-3) correspond à un cas où la forme de la barrière à passer change (régime Fowler-Nordheim). On note que pour des films de 10 nm d'épaisseur (ce qui sera notre cas dans la suite) une grande distance inter-gains  $L$  et une petite surface  $A$  est attendue conduisant à un régime Fowler-Nordheim dominant (Equation 5).

### **Propriétés optiques**

Les propriétés optiques sont également largement exploitées sur des films minces car elles évoluent en fonction de la morphologie du film [16-19]. En effet Barreca et al. montrent qu'entre des films continus ou ceux avec des îlots en surface les propriétés optiques sont différentes. Les mesures de réflectances effectuées sur des films allant de 12 nm à 50 nm montrent une augmentation respective de la réflectance de 9.4 à 17.4 % pour un dépôt d'or effectué par pulvérisation cathodique. En changeant des paramètres comme la pression, le temps de dépôt, et la température; on influe sur la morphologie de la surface et donc sur ses propriétés optiques. Doron-Mor [17] a pour sa part étudié le lien entre les propriétés optiques et l'épaisseur. Pour des épaisseurs d'or sur verre allant jusqu'à 15 nm, il montre un décalage du spectre optique vers le rouge et une augmentation de la densité optique à mesure que l'épaisseur augmente. Après avoir chauffé ces échantillons à 250°C, il est montré qu'un

décalage vers le bleu ( $> 154 \text{ nm}$ ) se produit dans le spectre, associé à une diminution de la densité. Shiriati [18] a montré que le chauffage avait lui aussi une influence sur les propriétés optiques de films métalliques. En effet, un chauffage compris entre l'ambiante et  $800^\circ\text{C}$  (tous les  $200^\circ\text{C}$ ) sur des échantillons d'Al-Cu-N déposés par pulvérisation et d'une épaisseur totale de  $200 \text{ nm}$ , montre que plus l'on chauffe l'échantillon, plus la réflectance de celui-ci diminue.

Les surfaces d'or sont également utilisées dans le cadre de plasmons polaritons de surface (SPP). Une onde lumineuse polarisée dans un métal peut provoquer une oscillation collective du nuage électronique. L'or est un métal idéal pour ces techniques de résonance plasmonique car il permet une résonance dans le rouge et l'infra-rouge mais également car il possède la longueur de propagation la plus grande (Figure 5).



**Figure 5 : Longueur de propagation des SPP en fonction de la longueur d'onde excitatrice pour différents matériaux.**

Dans ce cas, deux configurations sont possibles pour la lumière : transverse magnétique ou transverse électrique. Pour une onde transverse électrique, le champ magnétique est alors perpendiculaire au plan de la surface alors que dans une onde transverse magnétique c'est le champ électrique qui est perpendiculaire à cette surface. Une SPP a une onde transverse magnétique particulière. De plus, pour qu'il y ait une propagation possible de cette onde, la partie réelle des permittivités des deux milieux de propagation doivent avoir des signes opposés (ce qui est le cas généralement entre un métal et un milieu isolant). Ces oscillations peuvent alors se propager suivant un vecteur d'onde (Equation 6) dépendant de la fréquence car toutes les fréquences ne peuvent se propager dans le milieu à la même vitesse [9]:

$$k_{spp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega) \cdot \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + \varepsilon_m}} \text{ (Equation 1.6)}$$

Où  $\varepsilon_m$  est la constante diélectrique du milieu isolant.

A travers ces exemples, on comprend que les propriétés physiques des films minces d'or sont fortement liées à la structure du film (taille des grains, des joints de grains) et à la morphologie de sa surface (rugosité).

## **2 Méthode de dépôt des films minces d'or.**

Les méthodes de dépôts sont nombreuses pour obtenir des films minces métalliques. Ces méthodes peuvent être classées en deux grandes familles : dépôt par voie chimique ou par voie physique. Dans cette partie, nous nous intéresserons uniquement à la voie physique car c'est celle qui permet d'avoir un meilleur contrôle de l'orientation cristallographique des atomes d'or et de la morphologie de surfaces et ce quel que soit la nature du substrat [20]. Parmi les méthodes de dépôt physique, l'une des plus utilisées est l'évaporation thermique. Cette technique consiste à évaporer un matériau placé dans un creuset chauffé par effet Joule en y faisant passer un courant de haute intensité. Elle nécessite un vide poussé (entre  $10^{-6}$  et  $10^{-7}$  Torr) pour évaporer le matériau, qui une fois chauffé arrive alors à son point d'évaporation (ex : or) ou son point de sublimation (ex : chrome) et s'évapore dans l'enceinte. Le vide étant fait, les atomes ne peuvent entrer en collisions qu'avec d'autres atomes d'or et viennent ensuite se déposer sur le substrat. L'épaisseur du dépôt est contrôlée par une microbalance à quartz placée à côté des substrats (Figure 6).

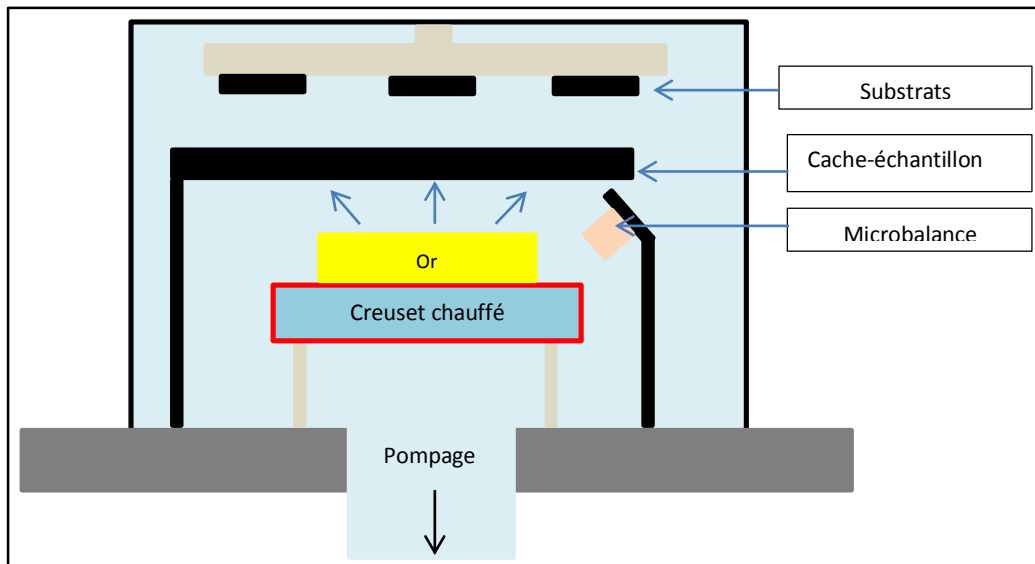


Figure 6 : Schéma de principe de l'évaporation thermique

Lors d'un dépôt par évaporation d'un matériau comme l'or, le matériau est évaporé dans toutes les directions de l'espace. L'impact de la géométrie du creuset sur l'épaisseur de la couche déposée en fonction du positionnement des échantillons a été étudié par L. Holland [21]. Il y a en effet un angle entre la position du matériau en fusion dans le creuset et l'échantillon placé sur le porte-échantillon. Il détaille notamment deux cas qui sont ceux d'une source sphérique et d'une source plane. Pour la source sphérique où la surface  $dS_1$  est une sphère, on peut représenter la situation de cette manière (Figure 7).

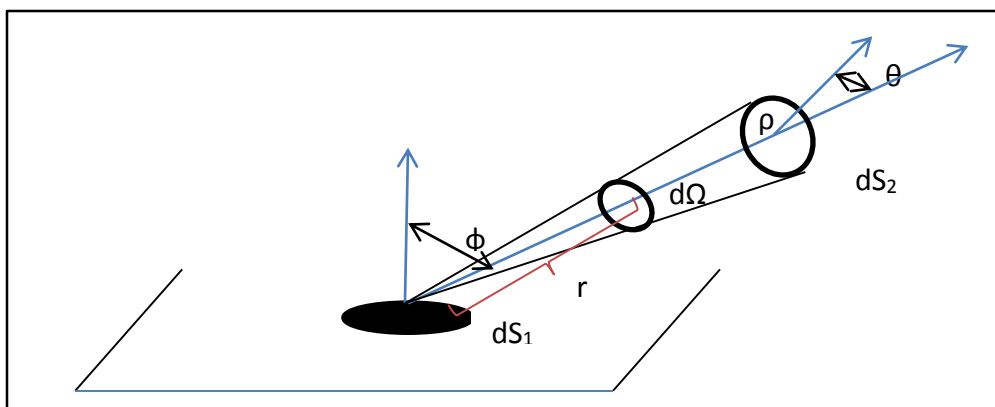


Figure 7 : Schéma de l'influence de l'angle d'évaporation thermique sur l'épaisseur de dépôt.



En considérant que l'évaporation de la matière se fasse à la vitesse de  $m$  grammes par seconde, en définissant  $\rho$  comme la densité du matériau à évaporer, l'épaisseur déposée se calcule à partir de la formule suivante :

$$e = \frac{m}{\rho dS_2} = \frac{m}{4\pi\rho} \frac{\cos\theta}{r^2} \text{ (Equation 1.7)}$$

Pour une surface plane par contre, l'épaisseur est donnée par la formule suivante :

$$e = \frac{m}{\pi\rho} \frac{\cos\theta}{r^2} \cos\varphi \text{ (Equation 1.8)}$$

C'est l'équation que l'on utilise dans la situation où l'on dispose d'un creuset « bateau ». De plus, si l'on considère une surface plane sur laquelle on vient faire un dépôt, il est alors possible de faire une comparaison entre l'épaisseur déposée,  $e_0$ , sur un substrat situé à la perpendiculaire du creuset et une épaisseur,  $e$ , déposée sur un substrat décalé de la perpendiculaire. La situation peut alors être schématisée de la manière suivante (Figure 8).

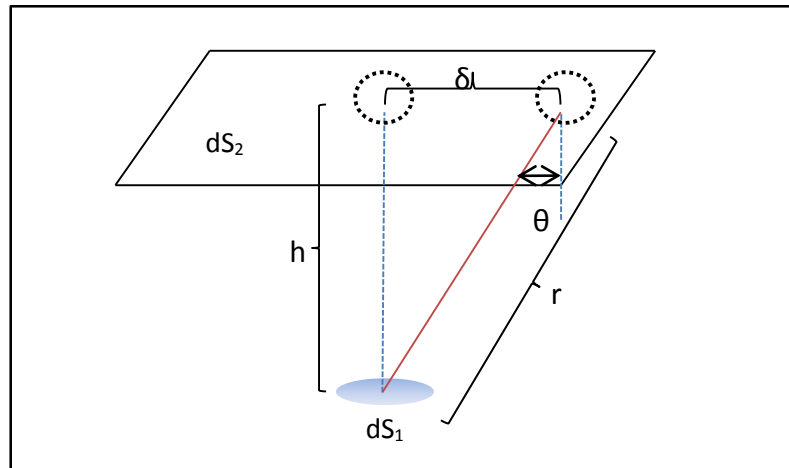


Figure 8 : Schématisation d'un dépôt sur un substrat plan par évaporation thermique

Ici  $dS_1$  désigne la surface de la source,  $dS_2$  la surface de l'échantillon,  $h$  la hauteur entre la source et l'échantillon à la verticale,  $\vartheta$  désigne l'angle entre la verticale de l'échantillon et la source et  $\delta$  désigne la distance entre la verticale de la source et la source sur l'échantillon.

- Si l'on considère alors que la source est ponctuelle, on a :

$$e = \frac{m}{4\pi\rho} \frac{\cos\theta}{r^2} = \frac{mh}{4\pi\rho r^3} = \frac{mh}{4\pi\rho(h^2 + \delta^2)^{3/2}} \text{ (Equation 1.9)}$$

Si l'on regarde alors le rapport  $e/e_0$ , on a :

$$\frac{e}{e_0} = \frac{1}{\left(1 + \left(\delta/h\right)^2\right)^{3/2}} \text{ (Equation 1.10)}$$

- Si l'on considère une source plane maintenant :

$$e = \frac{m}{\pi\rho} \frac{\cos^2\theta}{r^2} = \frac{mh}{4\pi\rho r^3} = \frac{mh^2}{\pi\rho(h^2 + \delta^2)^2} \text{ (Equation 1.11)}$$

Et dans ce cas, le rapport devient :

$$\frac{e}{e_0} = \frac{1}{\left(1 + \left(\delta/h\right)^2\right)^2} \text{ (Equation 1.12)}$$

On voit donc que l'épaisseur déposée peut être différente en fonction de la place des échantillons sur le porte-échantillon.

### **Structure des films d'or**

De manière générale, lors d'un dépôt de matière sous vide, le matériau est déposé sous forme vapeur sur un substrat. En fonction de certains paramètres de dépôt, différents modes de croissance de la couche peuvent se mettre en place. Cependant, quelle que soit la méthode de dépôt, on retrouvera les étapes suivantes :

- La nucléation
- La formation d'une interface
- La croissance de la couche

La nucléation est l'une des étapes primordiales, car elle dépend du type d'atomes et de l'énergie cinétique qu'ils ont lors de l'impact avec le substrat. Cette phase met en jeu différentes forces d'interactions telles que les forces électrostatiques, chimiques et de polarisation entre atomes.

Si l'on souhaite schématiser la situation lors de l'arrivée des atomes sur un substrat, on peut s'intéresser à la représentation schématique de Venables [22] (Figure 9) ou Parker et al. sur leur travail concernant la cinétique lors de la croissance d'or sur  $\text{TiO}_2$  [23]

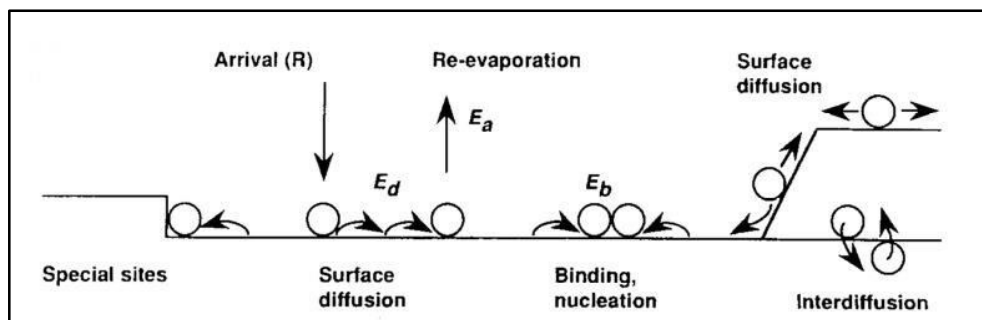


Figure 9 : Schéma des migrations atomiques possibles lors de la phase de nucléation [22].

On voit ici que les atomes qui arrivent sur le substrats peuvent être ré-évaporés, bouger sur la surface (diffusion de surface), se lier à d'autres atomes (nucléation) ou subir une interaction avec les atomes du substrats à l'interface (interdiffusion). Sur cette interface, les atomes évaporés et ceux du substrat vont former une zone plus ou moins bien définie où les atomes vont être mélangés.

L'interface aura alors vraisemblablement une incidence sur les étapes de la croissance et la qualité structurale de la couche mince, car les nouveaux atomes déposés en surface interagiront avec elle. Elle est caractérisée par une topographie, une composition chimique, des sites préférentiels, des zones de stress particuliers. Une fois « l'interface » formée, trois principaux modes de croissance des films d'or ont été identifiés : les modes Volmer-Weber, Franck Van der Merwe et Stranski-Krastanov [24-26] (Figure 10) :

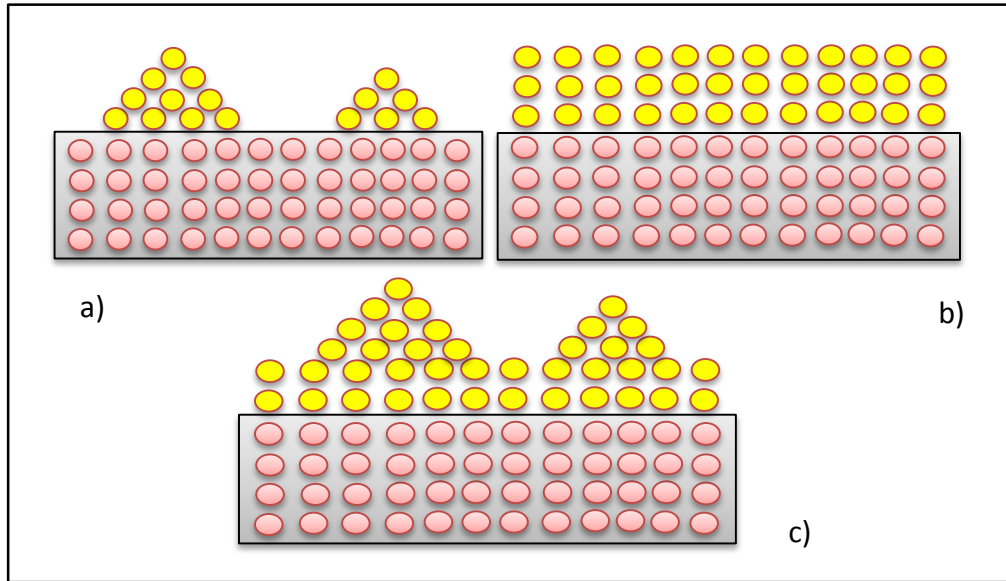


Figure 10 : Mode de croissance (les cercles représentent les atomes des différents matériaux) selon Volmer-Weber (a) ; Franck-van der Merwe (b)) et Stranski-Krastanov (c))

On parlera de mode de croissance de type « Volmer-Weber » pour une croissance en îlot sur le substrat. Aucune couche complète ne peut se former (sauf pour de grandes épaisseurs) et on obtient une surface en générale très rugueuse.

Le mode « Franck-van der Merwe » est relatif à une croissance couche par couche sur le substrat et conduit à une surface ayant une rugosité très faible.

Le mode « Stranski-Krastanov » peut se voir finalement comme un mixte entre les deux modes déjà décrits. La croissance se fait dans un premier temps couche par couche puis de petits îlots se forment en surface. A cause de la présence d'îlots, la rugosité est plus élevée que pour le mode précédent mais ils sont moins prononcés que dans le mode Volmer-Weber.

La nature du mode de croissance est liée à plusieurs conditions expérimentales que sont la nature du substrat, les conditions de dépôt, l'épaisseur déposée... Ainsi Venables et al. [22] montrent la présence d'un mode de croissance Stranski-Krastanov dans les systèmes métal/isolant, métal/semi-conducteur et semi-conducteur/semi-conducteur. Des auteurs s'intéressant à une méthode de dépôt par voie chimique [27] montrent une compétition entre un mode « Stranski-Krastanov » et « Volmer-Weber ». Enfin Anderson [25] montre qu'en fonction de la nature du substrat, les trois modes de croissance sont possibles pour la formation d'un film d'or. Le mode Volmer-Weber s'obtient pour un dépôt sur un substrat d'or alors que le mode Franck-van der Merwe est observé pour un dépôt d'or sur des halogénures alcalins et le mode Stranski-Krastanov, pour un dépôt sur du silicium avec une couche d'oxyde.

Il faut également noter que le passage d'un mode à l'autre peut se faire au cours d'un même dépôt en faisant varier les paramètres expérimentaux. C'est par exemple ce qui est remarqué par Hiraki [28] lors d'un dépôt à 500°C où il montre que pour un dépôt inférieur à 2 monocouches le dépôt se fait couche par couche et pour un dépôt supérieur à deux monocouches, on a un mode Stranski-Krastanov. La croissance résulte finalement d'une compétition entre l'énergie de diffusion (provenant de l'attraction du au moment dipolaire créé par la polarisation mutuelle entre un groupe d'atomes et leurs voisins mettant ainsi en jeu les forces de Van der Waals) mais aussi des barrières énergétiques à surmonter pour les atomes afin de pouvoir effectuer une nucléation puis une coalescence. La vitesse de dépôt est un autre paramètre que l'expérimentateur peut contrôler pour permettre de donner plus ou moins d'énergie aux atomes et de favoriser ou non la reconstruction d'une couche [16]. Etant donné qu'à un mode de croissance est associé une morphologie du film d'or, on comprend que le contrôle du mode de croissance va offrir la possibilité de contrôler la morphologie des films et donc leurs propriétés physiques.

### **3 Contrôle des propriétés des films d'or.**

#### **3.1 Contrôle de la morphologie des films minces d'or.**

##### **3.1.1 Influence du substrat.**

Différents auteurs ont mis en évidence l'influence du substrat sur le mode de croissance des couches métalliques. Dès 1989, nous trouvons des études mettant en lien l'influence du substrat sur la morphologie des surfaces [29]. Les auteurs mettent notamment en avant le fait que la surface, tout comme les paramètres de dépôt, influe sur la coalescence c'est-à-dire la faculté à un groupement d'atomes à pouvoir s'agréger. Ce phénomène impact alors directement la taille des îlots. L'influence de l'état de surface du substrat avant dépôt sur la croissance des films est mis en évidence par l'importance du nettoyage des substrats [30, 31]. Hiraki et al. [28] mettent en avant l'importance de la création d'une interface or/substrat et son impact sur la structure. Cela implique une imbrication de deux types de réseaux cristallins. Compte-tenu des éventuelles différences de paramètres de maille, une

contrainte structurale peut s'exercer au niveau de cette interface, ce qui engendrera l'apparition d'orientations cristallographiques privilégiées [32] (Figure 11). Par ailleurs, il a été démontré que lors d'un dépôt d'atomes d'or sur un substrat de silicium, il existe une épaisseur critique d'environ 4 monocouches ( $\approx 0.7$  nm) avant qu'il y ait une inter-diffusion entre le dépôt et le substrat. L'auteur suggère, dans cette étude, que le stress peut occasionner dans les films des phénomènes d'élongation dans certaines directions cristallographiques qui auront alors un impact sur la morphologie de surface.

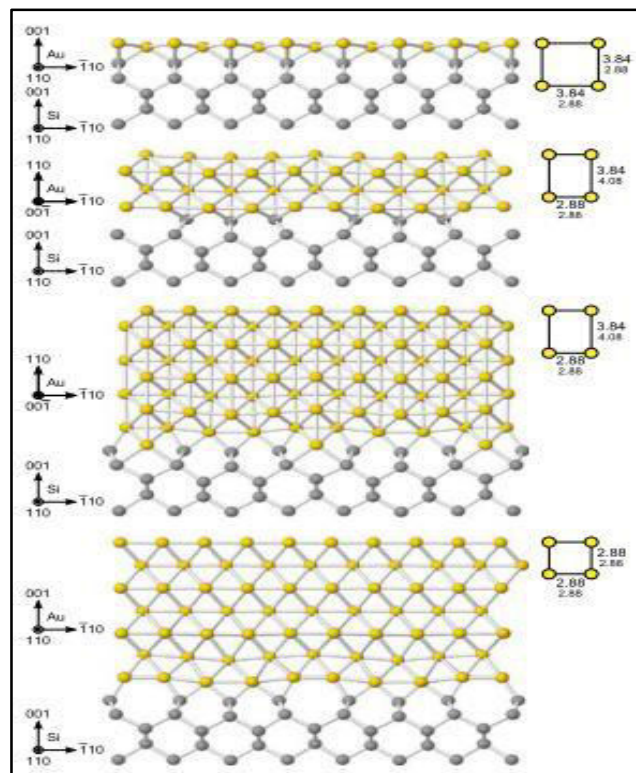


Figure 11 : Impact cristallographique sur la croissance d'une couche d'or suivant l'étude de Wölz [31]

On a vu que les interactions substrat/film d'or ont une implication directe sur la morphologie du film. Elles ont également un impact fondamental sur l'adhérence film/substrat. Or pour la plupart des applications il est nécessaire que cette adhérence soit forte [33-36]. Le contrôle de l'adhérence des films d'or est une problématique scientifique à part entière, en effet, l'or adhère très peu sur les surfaces siliciées ou sur les surfaces polymères [37]. Des solutions existent pour améliorer l'adhérence des films d'or. Ainsi, pour les substrats polymères [38], des groupes à base de fonction thiols [39] ou l'injection de résine sont utilisées [40].

Bechtolsheim s'est intéressé à l'étude de l'adhésion de l'or sur du polycarbonate triméthylcyclohexane par traitement thermique afin d'augmenter l'adhésion [41].

Concernant les surfaces siliciées, le développement de techniques d'élaboration comme le « template-stripping » a permis d'obtenir des surfaces très peu rugueuses avec une accroche sur une plaque en verre par l'intermédiaire d'une colle [42, 43].

Notre équipe a quant à elle démontré que l'utilisation d'une couche d'accroche telle que le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) [44] ou d'une multicouche métallique sont des moyens efficaces pour améliorer l'adhérence de l'or sur une surface siliciée [34, 45].

### **3.1.2 Influence des conditions de dépôts.**

Barnes et al [46, 47] mettent en évidence la présence de groupe d'atomes chargés lors du dépôt sous vide de film d'or (évaporation thermique ou pulvérisation cathodique). Cependant dans le cas de l'évaporation thermique ces groupes d'atomes ont une énergie cinétique plus faible. La rugosité est donc en général plus faible par évaporation thermique. Chopra [48] a également étudié l'impact de ces deux techniques de dépôt sur la morphologie. Il montre que les films obtenus par pulvérisation cathodique (autre technique de dépôt) ont une densité d'îlots supérieure et que les atomes de surface ont une mobilité plus grande. La cause retenue par les auteurs est une énergie cinétique plus grande que par évaporation avec en plus des charges électrostatiques plus importantes. L'énergie cinétique et la charge électrique des groupes d'atomes déposés ont donc un impact essentiel sur la morphologie des échantillons.

### **3.1.3 Influence de la vitesse de dépôt, du vide.**

La vitesse de dépôt, tout comme la pression, ont également un rôle important dans la structure et la morphologie des films. Barreca et al. [16] ont choisi d'étudier l'influence de ces paramètres sur la morphologie de films d'or déposés sur du silicium par pulvérisation cathodique. En regardant l'évolution de la réflectance optique en fonction de la pression, ils démontrent qu'en baissant cette dernière de 0.380 mbar à 0.100 mbar, la réflectance augmente. Elle passe de 5% à 9.2% pour un dépôt d'une durée de 600s. Dans ce travail, il est également démontré que le temps de dépôt (lié à l'épaisseur) a une influence sur les



propriétés optiques. Plus le temps de dépôt augmente, plus la réflectance augmente. Ce résultat est expliqué par une transition entre une surface avec des îlots à un film continu. L'impact de la vitesse de dépôt est également mis en avant. Ils démontrent que pour une faible pression, une augmentation de ce taux permet d'obtenir des films continus et non des surfaces avec des îlots. Cette énergie a également un impact sur les tailles de grains : une augmentation de la puissance appliquée de 5 à 35 W provoque une augmentation de taille de 6 à 9 nm. Finalement c'est la surface du film qui est affectée par la vitesse de dépôt.

### 3.1.4 Influence de l'épaisseur déposée.

On note également un impact de l'épaisseur de la couche déposée sur la morphologie de surface [49, 50]. En effet, la figure 12 montre les différences de morphologie de surface d'or mesurées par STM (Scanning Tunneling Microscopy) pour des couches allant de 1.5 nm à 126 nm d'épaisseur. Les couches d'or ont été déposées par pulvérisation cathodique sur silicium (001).

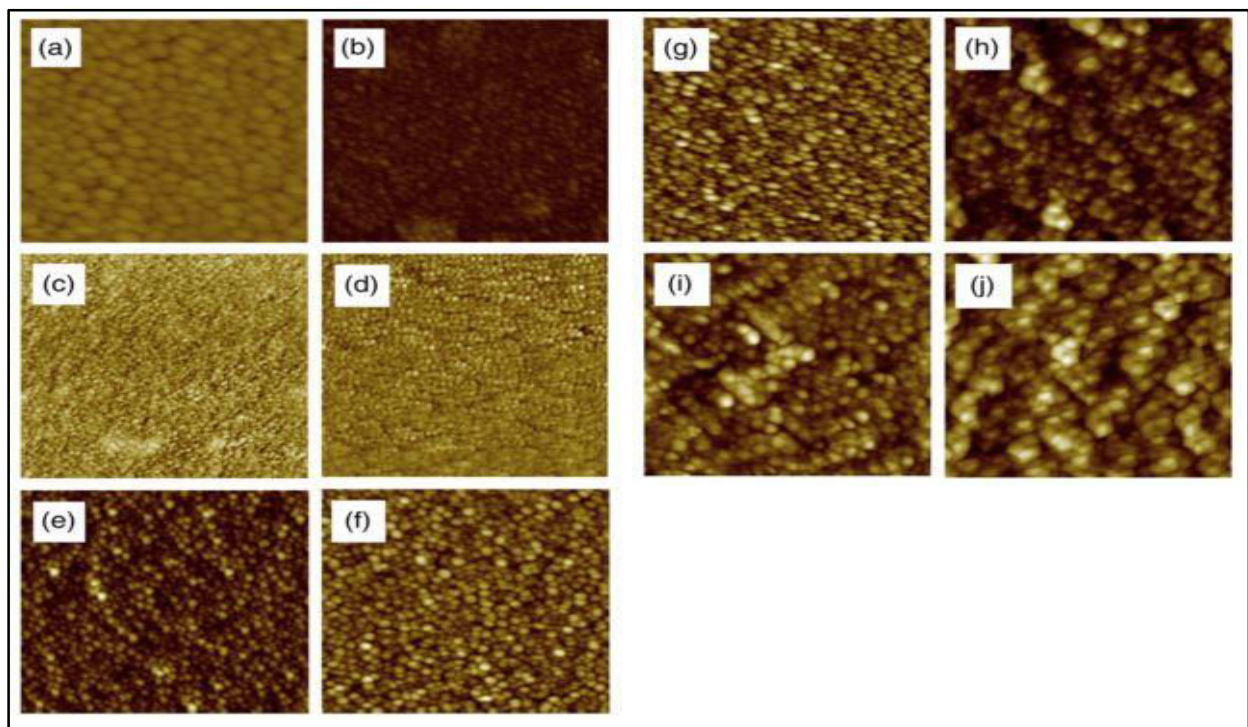


Figure 12 : Images STM  $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$  (sauf le a) qui fait  $0.1 \times 0.1 \mu\text{m}^2$ ) montrant des couches d'or d'épaisseurs différentes. Les épaisseurs sont de a) 1.5 nm; b) 3nm; c) 6 nm; d) 10nm; e) 15 nm; f) 30nm; g) 40nm; h) 70nm; i) 100 nm; j) 126 nm d'après [47]

Il est clair que la forme et les tailles de grains varient en fonction de l'épaisseur déposée. La taille de grains a été évaluée à 4.6 nm pour la plus petite épaisseur. Elle augmente avec l'épaisseur pour atteindre 34.3 nm pour un film de 126 nm. Des études ont été menées



[51] pour étudier la relation entre taille de grains et le phénomène de coalescence des atomes et montrent un changement autour de 3 nm. En dessous d'une épaisseur de film de 3 nm, la couche se comporte comme un liquide alors qu'au-dessus la coalescence se fait suivant un processus ordinaire (solide).

### **3.1.5 L'effet du traitement thermique.**

Le traitement thermique peut s'appliquer pendant le dépôt de la couche ou après le dépôt, on parlera alors de recuit. L'effet sur la morphologie du film métallique ne sera pas le même. Un effet thermique pendant le dépôt va faciliter la diffusion des atomes sur le substrat ainsi que l'inter-diffusion avec les atomes du substrat. Ce type de traitement thermique va donc influencer directement le mode de croissance de la couche et l'adhésion. Le recuit quant à lui agira principalement sur les atomes présents à la surface du film facilitant leur réorganisation par diffusion.

#### **Le recuit**

Nan et al. [52], en utilisant des températures de recuit situées entre 100°C-160°C ont montré que sur une surface d'or les îlots de surface étaient modifiés par le recuit qui favorise la diffusion de surface et conduit à une rugosité plus faible. Doron-Mor et al. [17] montrent eux aussi qu'en augmentant la température après le dépôt, les îlots en surface se rejoignent pour en former de nouveaux ayant une hauteur plus grande. Ces nouveaux îlots possèdent alors une distance de séparation entre eux plus importantes (coalescence). Le recuit est aussi souvent utilisé pour retirer du stress dans un film pour minimiser les énergies de surface. En effet, Vermaak [53] montre qu'en accord avec les études théoriques de Dreschsler et Nicholas, une augmentation de la pression ou une diminution de la température conduisent à une diminution de la valeur du paramètre de maille (et donc à une augmentation de la tension de surface. Romanyuk et al. [54] ont mis en évidence un phénomène de recristallisation de surface pour des films d'or de 40 nm chauffés entre 100°C et 360°C. La taille de grains de 30 nm à température ambiante atteint alors 50-60 nm à 360°C. Une autre étude de sa part [55] montre par éllipsométrie une recristallisation de surface associée avec une augmentation de la taille de grains.

### Chauffage durant le dépôt

Comme nous l'avons vu précédemment, les atomes ont besoin d'énergie pour pouvoir franchir les barrières énergétiques et former des surfaces planes. Un moyen de leur fournir plus d'énergie cinétique est de chauffer le substrat pendant le dépôt afin de faciliter la diffusion de surface des atomes. Proszynski [56] observe un paramètre que nous avons déjà abordé, qui est le stress engendré lors d'un dépôt de 50 nm d'or sur un substrat de silicium (001) dans les films. Il met en évidence des déformations plastiques ou non (suivant la température appliquée), induites dans un film chauffé. Pour un film de 50 nm, à 75°C, une déformation plastique (c'est-à-dire irréversible) commence à avoir lieu. Cela est également mis en évidence par l'orientation cristallographique modifiée de la couche d'or.

D'autres auteurs se sont intéressés à la taille des grains en fonction de l'augmentation de la température pendant le dépôt. Tous montrent une augmentation de la rugosité de surface [55, 57]. En effet, dans l'étude de Hwang [57], la rugosité atteint 6 nm pour des échantillons d'or ayant des épaisseurs de 40, 60 et 80 nm et pour des températures de dépôt allant de 20°C à 465 °C. Pour expliquer l'évolution des structures en fonction des traitements thermiques, le modèle de Movchan et Demchishin est généralement repris (Figure 13). Les différentes zones sont découpées grâce à deux températures  $T_1$  et  $T_2$  définies de la manière suivante :  $T_1=0.3T_m$  et  $T_2=0.5T_m$  avec  $T_m$  la température de fusion,  $T_m=1337$  K.

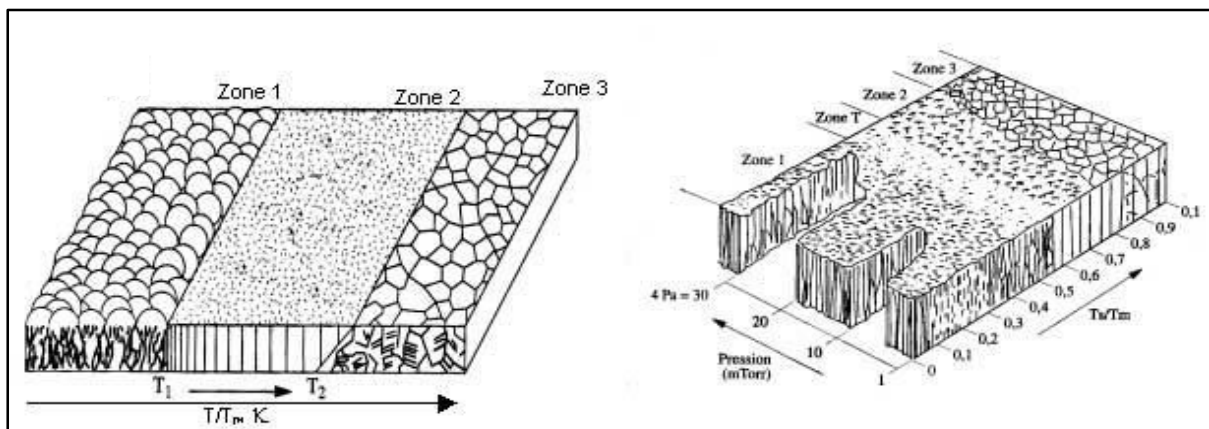


Figure 13 : Diagramme selon le modèle de Movchan et Demchishin

Dans la zone 1, on voit que le contrôle de la croissance est dû à la faible mobilité des atomes sur la surface. Ainsi les microstructures colonnaires sont faiblement liées entre elles.

Dans la zone 2, la température devient plus élevée ce qui entraîne une mobilité plus grande des atomes de surface pour réaliser des liaisons entre colonnes et des joints de grains. Dans la zone 3, on observe une recristallisation et une croissance des grains. Pour résumer, une structure colonnaire mais avec des joints présentant de nombreuses lacunes sera élaborée à basse température ; puis si on augmente la température, le diamètre des grains colonnaires augmentera proportionnellement à la température. C'est également ce que montre Rost et al [58] dans son étude observant le passage d'une structure colonnaire et une structure cristalline avec une réorientation possible et une augmentation des joints de grains. La taille des grains augmente de 30 nm à température ambiante pour atteindre 300 nm pour une température de 500°C.

Une étude de Ramanyuk [54] montre que les films d'environ 8 nm d'épaisseur, donc ultrafins, peuvent aussi subir des dommages. Une température de 350-400°C peut désintégrer le film ou provoquer une croissance anormale conduisant à une structure en forme de colline. Un chauffage à 450°C permet de passer d'un film de 8 nm à une surface présentant des colonnes de 45 nm de hauteur. La plupart des études concernant l'effet de la température sur la structure des films d'or consiste à étudier l'évolution de la taille des grains et de la rugosité de surface en fonction des conditions expérimentales. Il est donc fondamentale de disposer de méthodes permettant de déterminer ces paramètres. Nous verrons dans le chapitre 2 de ce manuscrit que la difficulté à mesurer ces paramètres peut en effet conduire à des résultats contradictoires dans la littérature.

## **4 Cas particulier des substrats polymères.**

### **4.1 Introduction**

L'utilisation de films minces métalliques, de faibles épaisseur, déposés sur des polymères constituent des assemblages hybrides à forte valeur ajoutée pouvant être utilisés dans des composants microélectroniques, des MEMS ou des implants médicaux... En effet, dans de nombreuses applications les films minces d'or sont utilisés sur des substrats de polymère comme dans les détecteurs de gaz [59], dans les emballages alimentaires [60], dans la décoration [61] ou la microélectronique [62] ainsi que dans les transistors organiques à effet de champ (OFET), les diodes électroluminescentes organiques (OLED) et les cellules solaires

organiques (OSC) [63]. Le choix des polymères n'est pas anodin, car les composants offrent alors certains avantages avec leur flexibilité mécanique et leur coût peu élevé. Les performances de ces matériaux (adhérence, propriétés optiques, propriétés électriques...) dépendent alors principalement de la qualité de l'interface métal-polymère [64].

Les substrats polymères ont la particularité d'avoir des propriétés très dépendantes de la température de travail. En effet, en dessous d'une température critique appelée température de transition vitreuse ( $T_g$ ), le substrat polymère se comporte comme un matériau dur et cassant (vitreux). Lorsque la température dépasse la  $T_g$ , le matériau devient mou, voire visqueux. Ainsi, l'influence d'un traitement thermique pendant ou après le dépôt du film d'or sera beaucoup plus impactante que pour des substrats comme le verre ou la silice.

Le comportement particulier des substrats polymères a été mis en évidence par Sharp et al. [65, 66]. Dans ces études des nanoparticules d'or sont déposées sur la surface d'un film polymère. En augmentant la température, il est possible d'observer l'enfouissement progressif de celles-ci. Lorsque la température atteint la température de transition vitreuse. D'autres études ont permis, via des images de microscopie électronique, de montrer que les particules d'or peuvent pénétrer le matériau polymère sur des grandes distances comme le montre Srunskus [67] qui a fait varier la température du substrat et la vitesse de dépôt pour montrer que la pénétration de l'or dans le matériau peut-être 8 fois plus importante quand l'on chauffe le matériau par rapport à la même expérience sans chauffage.

L'enfouissement des particules d'or dans le matériau polymère peut s'expliquer en termes d'énergie de surface. En effet, on attend un enfouissement complet si [68] :

$$\gamma_m > \gamma_p + \gamma_{mp} \text{ (Equation 1.13)}$$

Avec  $\gamma_m$  l'énergie liée au métal,  $\gamma_p$  celle liée au polymère et  $\gamma_{mp}$  celle liée à l'interaction métal-polymère.

Comme nous l'avons déjà mis en évidence dans un premier temps, les paramètres de dépôt ont également leur importance [69] et influent sur la valeur du coefficient de condensation (nombre d'atomes adsorbés par rapport au nombre total d'atomes arrivant sur la surface). En effet, Zaporojtchenko [70]., montre que ce coefficient dépend de la nature chimique du polymère mais aussi de la vitesse de déposition et qu'il décroît très fortement avec l'élévation de la température.

La situation sera un peu différente lorsque l'or est déposé sur un substrat chaud. En effet, dans ce cas, il faudra prendre en compte l'énergie cinétique des atomes d'or (nulle dans le cas

précédent) lorsqu'ils atteignent le film plus ou moins mou de polymère. Cette étude sera menée dans le chapitre 3 de ce manuscrit. De même à notre connaissance l'impact de ce traitement thermique sur les propriétés des films d'or n'a pas été étudié et sera l'objet du chapitre 4.

## **4.2 Applications des assemblages or/polymère**

Ces dernières années, c'est le domaine des énergies renouvelables qui s'est très fortement intéressé à ces assemblages hybrides. En effet, la flexibilité de ce type d'assemblage ainsi que le faible poids de ce type de matériau est déjà un avantage certain mais des recherches récentes ont également montré que les nanoparticules d'or peuvent augmenter l'efficacité des panneaux photovoltaïques [71]. Dans ce domaine précis, ce sont encore les propriétés optiques de l'or qui sont exploitées. L'effet photoélectrique des cellules solaires est notamment dû à l'efficacité de l'absorption de la lumière et l'efficacité quantique interne (IQE) c'est-à-dire, le rapport entre le nombre de charges électroniques collectées par rapport au nombre incident de photons. La mobilité des charges dans les polymères étant faible, la couche active d'une cellule solaire ne peut dépasser 100-200 nm ce qui permet de récolter 70 à 80% des photons [72]. Augmenter l'épaisseur de la couche active provoquerait une meilleure absorption mais dans le même temps diminuerait l'efficacité quantique interne [73]. Une solution est donc finalement de modifier l'absorption de la lumière en modifiant la structure de la couche sans changer l'épaisseur. L'étude de Chen [74] montre que l'incorporation d'une couche d'or de 3nm, 6nm, 10nm ou 16 nm entre l'électrode transparente ITO et l'anode modifiée constituée de PEDOT : PSS [poly(3,4-éthylènedioxythiophène) :poly(styrène sulfonate)] permet d'augmenter les performances de manière significative grâce à la résonance plasmons de surface localisée (Figure 14).

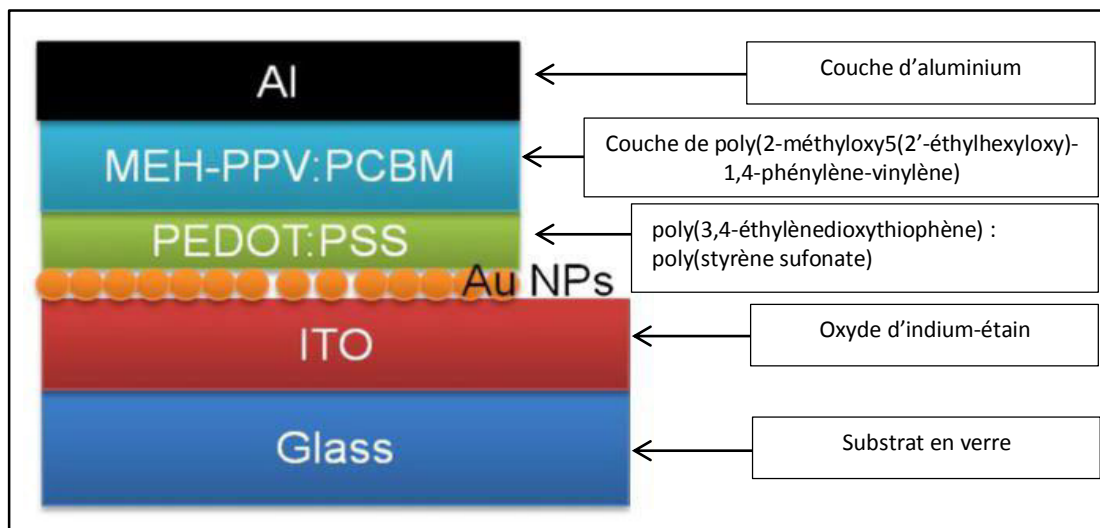


Figure 14 : Schéma de la structure de principe de la cellule photovoltaïque dans l'étude [74].

L'augmentation de l'absorbance de la couche des nanoparticules d'une taille de 3 nm permet une augmentation de l'efficacité de 1.20% à 1.41 %.

Une autre étude de Mahmoud [75] prend aussi en compte le fait que si l'on augmente l'épaisseur de la couche photo-active, on augmente alors la résistance de la couche ainsi que les pertes et on réduit alors les performances. Leur travail a donc consisté à passer d'une couche de poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) : [6,6]-phényl-C<sub>61</sub>-butyric-acide-méthyl-ester (P3HT:PCBM) de 100 nm à 40 nm en incorporant en solution aqueuse des nano-barreaux d'or d'une longueur de 40 nm et d'un rayon de 25 nm. Les propriétés d'absorbance de ce matériau hybride conjuguées à la modification d'épaisseur de la matrice (40 nm au lieu de 100nm) sont alors utilisées pour augmenter l'efficacité de la couche.

Des recherches ont également été menées pour tenter de contrôler la localisation de nanoparticules d'or par rapport à une couche de polymère [76]. Pour cela un dépôt électrochimique a été utilisé à partir d'une solution  $AuCl_4^-$  pour former des nanoparticules d'environ 50 nm de diamètre dans une matrice de poly(1,8-diaminocarbazole) (PDACz). En contrôlant les conditions de dépôt, les nanoparticules peuvent se trouver uniquement en surface de la matrice ou alors totalement enfouies à l'intérieur ou encore légèrement enfouies à l'interface. Le potentiel d'oxydo-réduction contrôle la couche d'or en surface alors que la protonation du groupe -amino- et l'ajout de  $NaBH_4$  permettent de contrôler l'enfoncement de nanoparticules de 10-20 nm de diamètres dans 80 nm de polymère. La structure (imagé par TEM) des particules évolue pour obtenir une forme de « fleur » lorsqu'elles sont dans la matrice.

Une autre application des assemblages hybrides de faible épaisseur concerne les matériaux intelligents capables de modifier leurs propriétés lorsqu'ils sont soumis à un stimulus. En effet, les polymères font partie de ces matériaux qui ont leurs propriétés qui changent, en réponse au chauffage. Nearingburg et al. se sont intéressés au fait que ce changement puisse se faire sans contact afin de libérer des médicaments dans le corps grâce à des systèmes médicaux comme des implants [77]. En mêlant des nanoparticules (diamètre d'environ 10 nm) d'or à du polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA), ils utilisent le fait que l'énergie provenant d'une lumière incidente induit des oscillations au niveau des nanoparticules d'or induisant alors un chauffage (à cause des pertes dû à la résistance du matériau les entourant). Cela avait déjà été démontré par Cortie et al. [78] qui ont montré qu'un polymère sous une couche d'une solution colloïdale d'or ayant un diamètre entre 40-50 nm peut subir un chauffage compris entre 120°C et 160°C en utilisant un laser à 532 nm et en irradiant à  $7.19 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$ . Ce principe est donc là aussi utilisé. Le PEGDA et l'or forme un assemblage d'une épaisseur moyenne d'environ 700nm. Le travail a permis de faire une étude grâce à un calorimètre différentiel à balayage pour suivre le flux de chaleur transmis et montrer que plus la dispersion des nanoparticules était grande, plus le chauffage était important. You et al. [79] montrent que les micelles de polymère contenant des nanoparticules d'or d'une taille comprise entre 30 et 50 nm et des agents anti-cancéreux. Les particules d'or possédant une absorbance optique vers 800 nm, l'utilisation d'une lumière proche infrarouge permet via l'oscillation des particules de chauffer le polymère et donc de délivrer les agents anti-cancéreux de manière modulée

Une autre application utilise les propriétés électriques de l'or. En effet, des dispositifs de mémoire basés sur des assemblages hybrides avec des polymères ont été étudiés par Prakash et al. [80]. Ce type d'électronique a de nombreux avantages comme sa grande flexibilité, sa vitesse de réponse ou la possibilité d'empilage des systèmes. Dans ce domaine, le polystyrène tient un rôle important, tout comme le l'alcool polyvinylique car ce sont des polymères inertes. Dans cette étude, des nanoparticules d'or ayant un diamètre d'environ 2.8 nm sont mélangés dans une couche de 40 nm de (poly(3-hexylthiophène) (P3HT)) déposé par spin-coating. L'ensemble est maintenu entre deux électrodes d'aluminium. Ils démontrent alors deux états stables du polymère qui, exposé à un champ électrique induit, permet une transition entre une conduction de charges qui est principalement dû à l'excitation des

charges piégées à température ambiante (du type Poole-Frenkel) au passage à un courant par effet tunnel de type Fowler-Nordheim pour de basses températures.

Le type Poole-Frenkel est décrit par une équation du type :

$$I = C_0 V e^{-\left(\frac{q}{KT}\right)\left[\Phi - \left(\frac{qV}{\pi\epsilon l}\right)^{1/2}\right]} \quad (\text{Equation 1.14})$$

$I$  désigne le courant appliqué sur l'échantillon,  $V$  la tension,  $q$  la charge électronique,  $\phi$  la hauteur de la barrière de potentiel,  $\epsilon$  la permittivité,  $K$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $C_0$  est une constante.

Le type Fowler-Nordheim est décrit de la manière suivante :

$$I = C_1 V^2 e^{-4d\phi^{\frac{3}{2}}(2m^*)^{\frac{1}{2}}/3q\eta V} \quad (\text{Equation 1.15})$$

Dans ce cas, les paramètres sont les mêmes que ceux décrits dans l'équation 15, avec en plus  $\phi$  qui désigne l'énergie de la hauteur de la barrière,  $d$  la distance liée à la distance de l'effet tunnel (distances entre les particules),  $m^*$  la charge effective du porteur de charge et  $C_1$  une constante.

Les deux régimes sont visibles si on regarde le rapport entre le courant mesuré sur la tension appliquée en fonction de l'inverse de la température en Kelvin (Figure 15). On voit clairement que la première partie de la courbe subit une évolution pour des températures supérieures à la température ambiante alors que pour des températures inférieures, nous avons un plateau. Pour ce plateau, la température n'a plus aucun impact. On peut donc suivre l'évolution du courant et avoir deux états stables et réversibles.

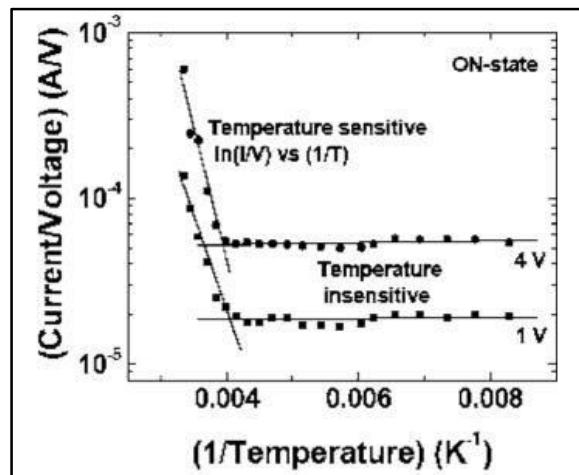


Figure 15 : Evolution du rapport courant/tension appliqué en fonction de l'inverse de la température [80].



## ***5 Conclusion***

Bien que les propriétés de l'or massif soient connues depuis très longtemps, lorsque ce matériau est déposé sous forme de film mince, il montre des propriétés plus surprenantes. Nous avons vu ces propriétés sont principalement influencées par la structure interne des films (film continu, taille de grains, rugosité...)

Cette étude bibliographique a mis en évidence que la structure des films dépendait de nombreux paramètres tels que la nature du substrat, les conditions de dépôts ou de son histoire thermique. Afin de pouvoir relier les propriétés physiques observées à l'évolution de la structure du film d'or, nous verrons dans la partie 2 de ce manuscrit qu'il est nécessaire de développer des outils robustes de caractérisation de la morphologie des films d'or (tailles de grains...). Ensuite du fait de l'émergence de nombreuses applications qui nécessitent le dépôt de films d'or sur des surfaces polymères, nous nous intéresserons particulièrement à ces systèmes. Ainsi dans le chapitre 3 nous regarderons l'influence de la température sur l'évolution de la structure et de la morphologie du film d'or déposé sur des films minces de polystyrène. Dans le chapitre 4, nous verrons comment les propriétés physiques (mécaniques, optiques, électriques et thermiques) sont directement influencées par la structure de l'assemblage or/polystyrène.

1. *Highlights from recent literature*. Gold Bulletin, 2012. **45**: p. 47-50.
2. Christopher, W.C. and J.H. Richard, *Commercial aspects of gold applications: From materials science to chemical science*. Gold Bulletin, 2004. **37**: p. 20-26.
3. Prats-Alfonso, E. and F. Albericio, *Functionalization of gold surfaces: recent developments and applications*. Journal of Materials Science, 2011. **46**(24): p. 7643-7648.
4. TIMPANO and Katherine, *Mechanical characterization of gold thin for RF-MEMS*. Proc. Virginia Space Grant Consortium Student Research Conf., 2005.
5. Cattin, L., et al., *On the ultrathin gold film used as buffer layer at the transparent conductive anode/organic electron donor interface*. Gold Bulletin, 2011.
6. LIDE, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor & Francis edition, London, 2008.
7. Courtesy of Ford, M.J., C. Masens, and M.B. Cortie, *The application of gold surfaces and particles in nanotechnology*. Surf. Rev. Letter., 2006. **13**(297).
8. Mizele, J., J.L. Dandurand, and J. Schott, *Determination of the surface energy of amorphous silica from solubility measurements in micropores*. Surface Science, 1985. **162**(1-3): p. 830-837.
9. CORTI, C. and R. HOLLIDAY, *CRC Gold science and applications*. Taylor & Francis edition, 2009.
10. Buffat, P. and J.P. Borel, *Size effect on the melting temperature of gold particles*. Physical Review A, 1976. **13**(6): p. 2287-2298.
11. Plech, A., et al., *A Surface Phase Transition of Supported Gold Nanoparticles*. Nano Letters, 2007. **7**(4): p. 1026-1031.
12. Tartaglino, U., et al., *Melting and nonmelting of solid surfaces and nanosystems*. Physics Reports, 2005. **411**(5): p. 291-321.
13. Carmichael, E.S. and M. Gruebele, *Controlling the Smoothness of Optically Transparent Gold Films by Temperature Tuning*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(11): p. 4495-4501.
14. Alkhatib, A., T. Souier, and M. Chiesa, *Non-ohmic transport behavior in ultra-thin gold films*. Materials Science and Engineering: B, 2011. **176**(11): p. 840-845.
15. Simmons, J.G., *Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*. Journal of Applied Physics, 1963. **34**(6): p. 1793-1803.
16. Barreca, D., et al., *Influence of process parameters on the morphology of Au/SiO<sub>2</sub> nanocomposites synthesized by radio-frequency sputtering*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(3): p. 1655-1665.
17. Doron-Mor, I., et al., *Ultrathin Gold Island Films on Silanized Glass. Morphology and Optical Properties*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(18): p. 3476-3483.
18. Shariati, M., et al., *Effect of annealing temperature on properties of Al-Cu-N thin films deposited by DC magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(9-11): p. 5570-5573.
19. Zhang, S., et al., *Surface plasmon resonance characterization of thermally evaporated thin gold films*. Surface Science, 2007. **601**(23): p. 5445-5458.
20. Golan, Y., L. Margulis, and I. Rubinstein, *Vacuum-deposited gold films: I. Factors affecting the film morphology*. Surface Science, 1992. **264**(3): p. 312-326.
21. Aimé, R. and D. Anne-Marie, *Le vide : les couches minces-les couches dures*. Ed. IN FINE, 1994.
22. Venables, J.A., *Atomic processes in crystal growth*. Surface Science, 1994. **299-300**(0): p. 798-817.
23. Parker, S.C., et al., *Island growth kinetics during the vapor deposition of gold onto TiO<sub>2</sub>(110)*. Surface Science, 1999. **441**(1): p. 10-20.
24. Lorenz, W.J. and G. Staikov, *2D and 3D thin film formation and growth mechanisms in metal electrocrystallization — an atomistic view by in situ STM*. Surface Science, 1995. **335**(0): p. 32-43.
25. Andersson, T.G., *The Initial Growth of Vapour Deposited Gold Films*. Gold Bulletin, 1982. **15**.
26. Vook, R. and B. Oral, *The epitaxy of gold*. Gold Bulletin, 1987. **20**(1-2): p. 13-20.
27. Sayed, S.Y., et al., *Heteroepitaxial Growth of Gold Nanostructures on Silicon by Galvanic Displacement*. ACS Nano, 2009. **3**(9): p. 2809-2817.

28. Hiraki, A., *Initial formation process of metal/silicon interfaces*. Surface Science, 1986. **168**(1–3): p. 74-99.
29. Vancea, J., et al., *Substrate effects on the surface topography of evaporated gold films—A scanning tunnelling microscopy investigation*. Surface Science, 1989. **218**(1): p. 108-126.
30. Cras, J.J., et al., *Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization*. Biosensors and Bioelectronics, 1999. **14**(8–9): p. 683-688.
31. Han, Y., et al., *Surface activation of thin silicon oxides by wet cleaning and silanization*. Thin Solid Films, 2006. **510**(1–2): p. 175-180.
32. Wölz, M., et al., *Epitaxial growth of gold on Si(001)*. Surface Science, 2014. **624**(0): p. 15-20.
33. Ali, M.B., et al., *Use of ultra-thin organic silane films for the improvement of gold adhesion to the silicon dioxide wafers for (bio)sensor applications*. Materials Science and Engineering: C, 2008. **28**(5–6): p. 628-632.
34. Guilbaud-Massereau, V., A. Celerier, and J. Machet, *Study and improvement of the adhesion of chromium thin films deposited by magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 1995. **258**(1–2): p. 185-193.
35. Kirakosian, A., et al., *Functionalization of silicon step arrays I: Au passivation of stepped Si(111) templates*. Journal of Applied Physics, 2001. **90**(7): p. 3286-3290.
36. Lamy de la Chapelle, M., et al., *New Gold Nanoparticles Adhesion Process Opening the Way of Improved and Highly Sensitive Plasmonics Technologies*. Plasmonics, 2013. **8**(2): p. 411-415.
37. Guelorget, B., et al., *A new semi-quantitative scratch-test method to assess the adhesion of gold nanoparticles on glass for ultrasensitive chemical and biochemical sensors*. Scripta Materialia, 2012. **67**(5): p. 515-518.
38. Li, W.T., et al., *Significant improvement of adhesion between gold thin films and a polymer*. Applied Surface Science, 2004. **233**(1–4): p. 227-233.
39. Mumbauer, P.D., D.H. Carey, and G.S. Ferguson, *Organic Chemistry at Polymer Surfaces to Promote Adhesion to Gold and Copper: Surface-Modified Polybutadiene Having Functional Groups Containing Sulfur*. Chemistry of Materials, 1995. **7**(7): p. 1303-1314.
40. Moazzez, B., et al., *Improved Adhesion of Gold Thin Films Evaporated on Polymer Resin: Applications for Sensing Surfaces and MEMS*. Sensors, 2013. **13**(6): p. 7021-7032.
41. v. Bechtolsheim, C., V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, *Influence of thermal treatment on the morphology and adhesion of gold films on trimethylcyclohexane-polycarbonate*. Applied Surface Science, 1999. **151**(1–2): p. 119-128.
42. Blackstock, J.J., et al., *Ultra-flat platinum surfaces from template-stripping of sputter deposited films*. Surface Science, 2003. **546**(2–3): p. 87-96.
43. Ederth, T., *Template-stripped gold surfaces with 0.4-nm rms roughness suitable for force measurements: Application to the Casimir force in the 20–100-nm range*. Physical Review A, 2000. **62**(6): p. 062104.
44. Pattier, B., et al., *Cheap and Robust Ultraflat Gold Surfaces Suitable for High-Resolution Surface Modification*. Langmuir, 2008. **24**(3): p. 821-825.
45. Pang, X., et al., *Annealing effects on microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings*. Thin Solid Films, 2008. **516**(15): p. 4685-4689.
46. Barnes, M.C., et al., *Generation of charged clusters during thermal evaporation of gold*. Journal of Crystal Growth, 2002. **242**(3–4): p. 455-462.
47. Barnes, M.C., et al., *Deposition mechanism of gold by thermal evaporation: approach by charged cluster model*. Journal of Crystal Growth, 2000. **213**(1–2): p. 83-92.
48. Chopra, K.L., *Growth of Sputtered vs Evaporated Metal Films*. Journal of Applied Physics, 1966. **37**(9): p. 3405-3410.
49. Ruffino, F., et al., *Atomic Force Microscopy Study of the Kinetic Roughening in Nanostructured Gold Films on SiO<sub>2</sub>*. Nanoscale Research Letters, 2009. **4**(3): p. 262-268.
50. Karoutsos, V., et al., *Microstructural evolution in nanostructured gold films*. Thin Solid Films, 2012. **520**(11): p. 4074-4079.

51. Norrman, S., et al., *Quantitative evolution studies of particle separation, size and shape for vapour-deposited ultrathin gold films on glass substrates*. Thin Solid Films, 1981. **77**(4): p. 359-366.
52. Nan, L., D. Allan, and L. Gang-yu, *In situ STM study of thermal annealing of Au thin films: An investigation on decay of nanometer Au clusters and 2D islands*. Acta Physica Sinica (Overseas Edition), 1997. **6**(7): p. 531.
53. Vermaak, J.S. and D. Kuhlmann-Wilsdorf, *Measurement of the average surface stress of gold as a function of temperature in the temperature range 50-985.deg*. The Journal of Physical Chemistry, 1968. **72**(12): p. 4150-4154.
54. Romanyuk, V.R., et al., *Transformation of thin gold films morphology and tuning of surface plasmon resonance by post-growth thermal processing*. Applied Physics, 2011. **56**(1).
55. Romanyuk, V.R., et al., *Thermally induced changes in thin gold films detected by polaritonic ellipsometry*. Materials Science and Engineering: B, 2008. **149**(3): p. 285-291.
56. Proszynski, A., d. Chocyk, and G. Gladyszewski, *Stress modification in gold metal thin films during thermal annealing*. Optica Applicata, 2009. **39**: p. 705.
57. Hwang, J. and M.A. Dubson, *Atomically flat gold films grown on hot glass*. Journal of Applied Physics, 1992. **72**(5): p. 1852-1857.
58. Rost, M.J., D.A. Quist, and J.W.M. Frenken, *Grains, Growth, and Grooving*. Physical Review Letters, 2003. **91**(2): p. 026101.
59. Karakouz, T., A. Vaskevich, and I. Rubinstein, *Polymer-Coated Gold Island Films as Localized Plasmon Transducers for Gas Sensing†*. The Journal of Physical Chemistry B, 2008. **112**(46): p. 14530-14538.
60. Risch, S.J., *Food Packaging History and Innovations*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009. **57**(18): p. 8089-8092.
61. Mittal, K.L., *Metallized Plastics*. V.S.P. International Science Publishers: Zeist, The Netherland, 2001.
62. Sone, M., *Metalization method on polymeric materials by elctroplating method using supercritical CO<sub>2</sub> toward application into bioelectronics*. J. Biosens. Bioelectron, 2011. **2**: p. 60.
63. Siegel, J., et al., *Structural, electrical and optical studies of gold nanostructures formed by Ar plasma-assisted sputtering*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2012. **272**(0): p. 193-197.
64. van Tijum, R. and J.T.M. De Hosson, *Effects of self-affine surface roughness on the adhesion of metal-polymer interfaces*. Journal of Materials Science, 2005. **40**(13): p. 3503-3508.
65. Sharp, J.S. and J.A. Forrest, *Free Surfaces Cause Reductions in the Glass Transition Temperature of Thin Polystyrene Films*. Physical Review Letters, 2003. **91**(23): p. 235701.
66. Sharp, J.S., J.H. Teichroeb, and J.A. Forrest, *The properties of free polymer surfaces and their influence on the glass transition temperature of thin polystyrene films*. The European Physical Journal E, 2004. **15**(4): p. 473-487.
67. Strunskus, T., et al., *Chemistry, diffusion and cluster formation at metal-polymer interfaces*. Materials and Corrosion, 1998. **49**(3): p. 180-188.
68. Weber, R., et al., *Embedding of Gold Nanoclusters on Polystyrene Surfaces: Influence of the Surface Modification on the Glass Transition*. Macromolecules, 2003. **36**(24): p. 9100-9106.
69. Zaporajtchenko, V., et al., *Condensation coefficients and initial stages of growth for noble metals deposited onto chemically different polymer surfaces*. Applied Surface Science, 1999. **144-145**(0): p. 355-359.
70. Zaporajtchenko, V., et al., *Formation of metal-polymer interfaces by metal evaporation: influence of deposition parameters and defects*. Microelectronic Engineering, 2000. **50**(1-4): p. 465-471.
71. Xu, X., et al., *A plasmonically enhanced polymer solar cell with gold-silica core-shell nanorods*. Organic Electronics, 2013. **14**(9): p. 2360-2368.
72. Park, S.H., et al., *Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%*. Nat Photon, 2009. **3**(5): p. 297-302.

73. Shrotriya, V., et al., *Efficient light harvesting in multiple-device stacked structure for polymer solar cells*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(6): p. -.
74. Chen, X., et al., *Enhanced performance of polymer solar cells with a monolayer of assembled gold nanoparticle films fabricated by Langmuir–Blodgett technique*. Materials Science and Engineering: B, 2013. **178**(1): p. 53-59.
75. Mahmoud, A.Y., et al., *Thickness dependent enhanced efficiency of polymer solar cells with gold nanorods embedded in the photoactive layer*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013. **116**(0): p. 1-8.
76. Fedorczyk, A., et al., *Selective deposition of gold nanoparticles on the top or inside a thin conducting polymer film, by combination of electroless deposition and electrochemical reduction*. Electrochimica Acta, 2014. **122**(0): p. 267-274.
77. Nearingburg, B. and A.L. Elias, *Characterization of surface plasmon energy transduction in gold nanoparticle/polymer composites by photo-DSC*. Thermochemica Acta, 2011. **512**(1–2): p. 247-253.
78. Cortie, M.B., N. Harris, and M.J. Ford, *Plasmonic heating and its possible exploitation in nanolithography*. Physica B: Condensed Matter, 2007. **394**(2): p. 188-192.
79. You, J., et al., *Specific tumor delivery of paclitaxel using glycolipid-like polymer micelles containing gold nanospheres*. Biomaterials, 2013. **34**(18): p. 4510-4519.
80. Prakash, A., et al., *Polymer memory device based on conjugated polymer and gold nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(5): p. -.

## Chapitre 2

---

### Caractérisation de surface grâce à une nouvelle méthode

---

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre de la thèse, les propriétés physiques des surfaces d'or dépendent de nombreux paramètres tels que le mode de croissance, la structure, la nature du substrat, les conditions de dépôt ou de chauffage. Dans la plupart des cas, la morphologie des films d'or est également influencée par ces paramètres. Le rôle de la morphologie de la surface est très important pour les matériaux déposés en films minces. Comme nous l'avons déjà décrit dans le chapitre 1, l'état de surface d'un film mince a un rôle prédominant dans les performances telle que l'adhésion [1], pour les propriétés (électriques [2] et optiques [3]...) des matériaux. Il semble donc intéressant de pouvoir caractériser la morphologie de la surface car elle contrôle les propriétés physiques. On pourra alors étudier l'influence de la morphologie sur les propriétés physiques du matériau. Le système de couche mince d'or paraît être un système modèle adapté car comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 [4], sa morphologie de surface varie en fonction de l'épaisseur et les propriétés physiques montrent différentes évolutions.

Depuis la fin des années 1980, la technique de microscopie à force atomique s'est très largement développée. Elle repose sur l'interaction d'une pointe AFM avec la surface d'un matériau. Elle repose donc sur des interactions avec des forces à courte distance de Van der Waals, coulombiennes, électrostatiques, d'adhésion ou capillaires... Un AFM est basiquement composé d'une pointe et de son micro-levier, d'une photodiode, d'un LASER et d'une boucle d'asservissement. Il existe plusieurs modes d'utilisation dont le mode contact, non-contact et contact intermittent (ou tapping). La mesure se fait via le suivi de la déflexion du micro-levier supportant la pointe. Le faisceau du laser est réfléchi sur le levier supportant la pointe et l'intensité récoltée sur la photodiode est alors modifiée du fait de la déflexion. Le suivi de cette variation d'intensité grâce à la boucle d'asservissement permet d'effectuer des mesures de topographie de surfaces à l'échelle nanométrique, rapidement, et avec une grande précision. Le contrôle de la position de la sonde par rapport à la surface est de 0.1 nm. La pointe possède une fréquence de vibration propre qui se trouve elle-même modifiée à l'approche d'une surface. Le suivi de cette donnée permet de faire des mesures électriques, magnétiques mais aussi en environnement contrôlé (température, humidité, liquide...) ou des mesures de force. Le schéma de principe de cette technique est détaillé sur la figure 1 :

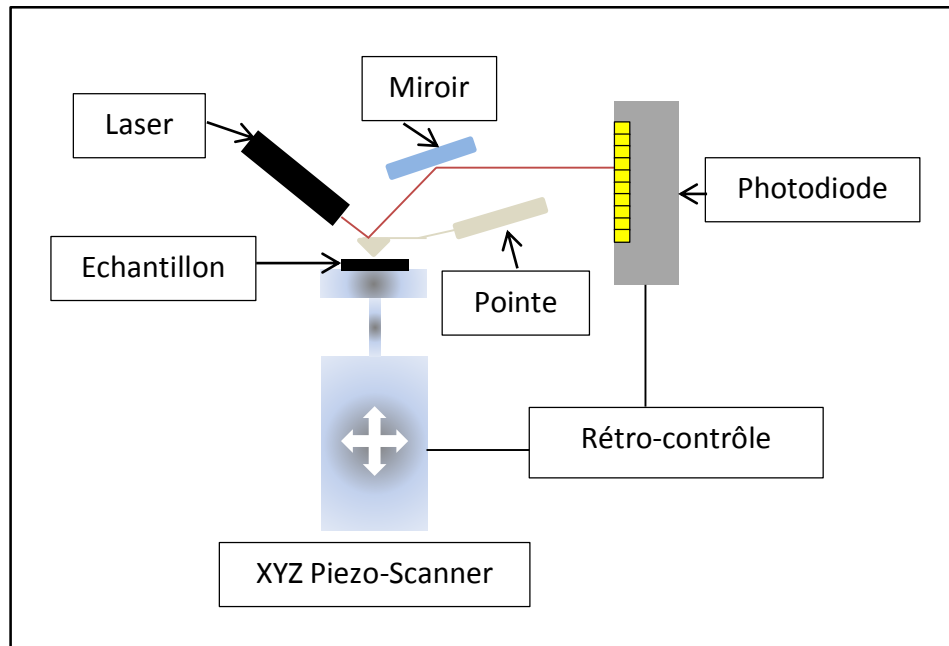


Figure 1 : Schéma de principe du fonctionnement de l'AFM

Du fait de la taille nanométrique de la sonde, cette technique permet d'avoir une très haute résolution. Le rayon de courbure de la pointe est un des éléments clés qui déterminera la qualité d'une image. Une pointe avec un rayon de courbure très faible est donc particulièrement adaptée pour étudier la morphologie de films minces et des tailles de grains. Des informations complémentaires sont données en annexes de ce mémoire.

Différentes techniques permettent de caractériser les surfaces des échantillons comme la Microscopie à Force Atomique (AFM) ou « Scanning Probe Microscopy » (SPM) mais aussi la microscopie optique, la profilométrie ou la microscopie électronique. Cependant pour la mesure de taille de grains, l'AFM est la technique la plus adaptée. Ainsi l'AFM peut permettre de suivre l'évolution de la morphologie des grains en fonction de l'épaisseur déposée. Alkhatib et al. [2] ont ainsi montré par cette technique que pour des couches minces d'or allant de 10 nm à 137 nm d'or déposées par pulvérisation sur des substrats en verre, les tailles de grains augmentait (Figure 2) :



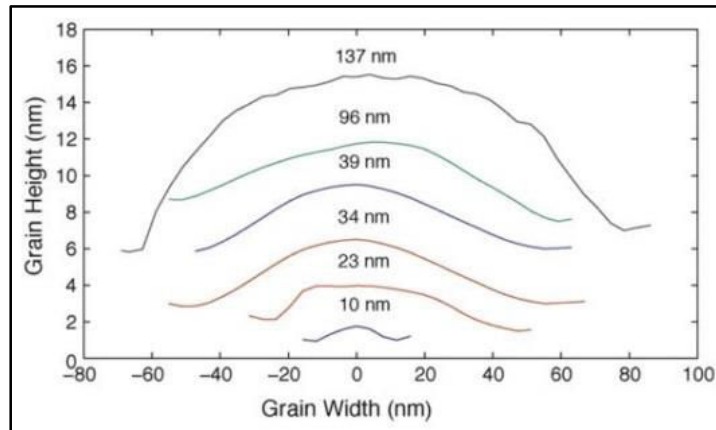


Figure 2 : Hauteur et largeur des grains en fonction de l'épaisseur d'or déposée. [2]

Les surfaces métalliques sont formées le plus souvent de grains pouvant aller de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres, organisés de manière plus ou moins régulière en fonction des conditions de dépôts. Comme l'indique la figure 3, c'est le cas des surfaces d'or qui ont été déposées par pulvérisation cathodique sur silicium en faisant un prétraitement d'Argon, ou non, puis en effectuant un dépôt pendant 30 min avec une pression de  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar avec une température de dépôt de  $100^\circ\text{C}$ .

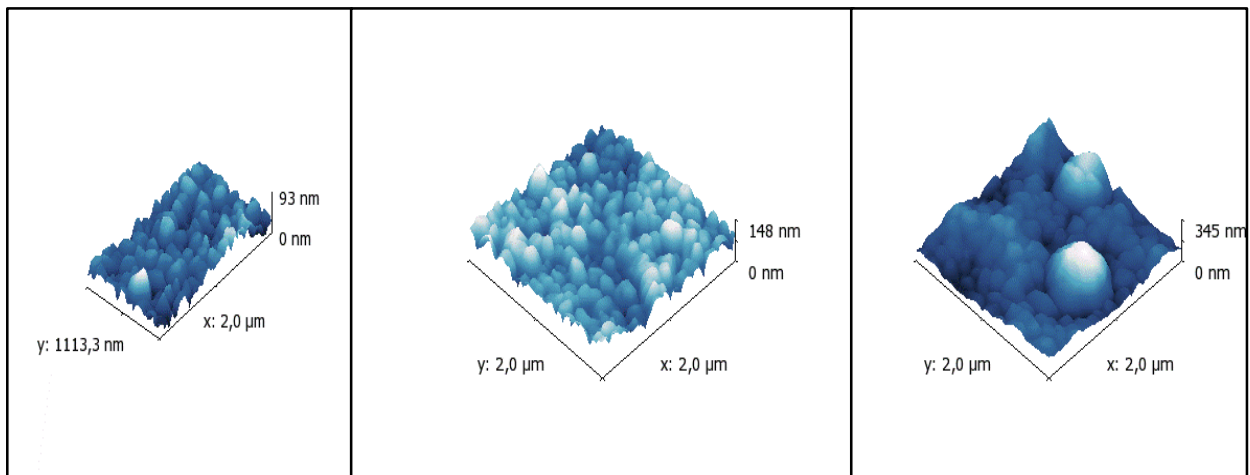


Figure 3 : Images AFM montrant différentes morphologies de surface suite à des dépôts d'or pendant 30 min à  $100^\circ\text{C}$  sur une zone non traitée à l'Argon avant dépôt (a)), une zone intermédiaire (b)), et une zone traitée à l'argon avant dépôt (c)).

Pour extraire des paramètres physiques tels que la taille moyenne des grains, leurs orientations, les distances inter-grains, une mesure grain par grain est envisageable. Cependant cette méthode est très consommatrice de temps. Des outils statistiques d'analyse de la morphologie des surfaces ont été développés afin de permettre d'obtenir les informations plus rapidement. Initialement réservées aux spécialistes, ces méthodes sont désormais implémentées dans la plupart des logiciels de traitement d'image.

# **1 Revue des méthodes de caractérisation de la topographie d'une surface.**

Afin d'illustrer les différentes méthodes de caractérisation dont nous disposons pour décrire les surfaces, nous allons les comparer en les appliquant sur une surface.

## **1.1 Profil des hauteurs.**

Cette méthode consiste à faire une coupe de la surface suivant une droite. On a alors accès à la topographie de la surface suivant cette droite et uniquement cette droite. Cela nous permet d'identifier des longueurs caractéristiques comme des hauteurs, des largeurs de grains... On peut appliquer la méthode sur l'exemple suivant (Figure 4) :

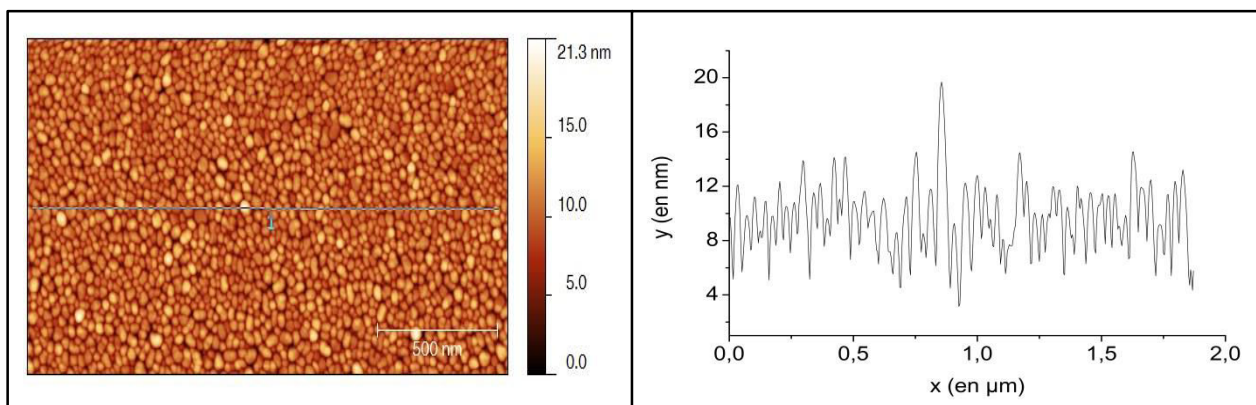


Figure 4 : Images AFM d'une surface d'or (échelle 500nm) avec une coupe suivant une droite et le profil des hauteurs associé à la coupe suivant la droite.

Si l'on s'intéresse à une coupe suivant une droite, nous obtiendrons des résultats différents pour chaque ligne. On ne peut donc pas faire d'analyse statistique, ni savoir si les dimensions que nous obtenons sont significatives de l'image, hormis si l'on fait ce travail pour chaque ligne ce qui est très long.

## **1.2 La rugosité.**

La rugosité RMS (Root Mean Square),  $S_q$ , que nous avons déjà décrite dans le premier chapitre est l'un des principaux paramètres utilisés.

$$R_q(N, M) = \sqrt{\frac{1}{NM} \sum_{x=1}^N \sum_{y=1}^M (z(x, y) - \bar{z}(N, M))^2} \quad (\text{Equation 2.1})$$

Elle correspond à la valeur quadratique moyenne de l'écart entre chaque hauteur  $z$  de chaque point de coordonnées  $(x, y)$  de l'image par rapport à la valeur moyenne de  $z$  (notée  $\bar{z}$ ).  $N$  et  $M$  désignent la résolution de l'image avec le nombre de lignes. On peut aussi définir la rugosité moyenne, notée  $R_a$  :

$$A(2D): R_a(N, M) = \frac{1}{N} \sum_{x=1}^N (z(x, y) - \bar{z}(N, M)) \quad (\text{Equation 2.2})$$

$$A(3D): R_a(N, M) = \frac{1}{NM} \sum_{x=1}^N \sum_{y=1}^M (z(x, y) - \bar{z}(N, M)) \quad (\text{Equation 2.3})$$

Sur l'image de la figure 4 a), on peut appliquer ces différents paramètres, regroupés dans le tableau 1 suivant :

Paramètres	Valeurs
Rugosité (RMS)	2.42 nm
Rugosité moyenne ( $R_a$ )	1.91 nm

Tableau 1 : Rugosités extraites de la Figure 4.

Cependant ces paramètres ne sont pas suffisants pour des surfaces granulaires. En effet, l'inconvénient de ce type de calcul réside dans le fait de n'avoir accès qu'à un paramètre en  $z$  de notre surface (suivant la direction perpendiculaire à la surface), mais nous n'avons aucune information sur l'organisation latérale ( $x$  et  $y$ ). La rugosité est une donnée moyennée sur toute l'image et nous n'avons pas de paramètres latéraux représentatifs de toute une image.

Lorsqu'on s'intéresse à des surfaces granulaires, trois paramètres se révèlent prédominants pour caractériser la surface : la rugosité RMS ( $w$ ), la longueur de corrélation latérale  $\zeta$  et l'exposant d'Hurst ( $H$ ). Les surfaces créées par évaporation thermique, pulvérisation cathodique ou par procédés chimiques conduisent souvent à des surfaces avec des structures avec des grains qui ne peuvent pas être décrites autrement qu'en considérant des surfaces auto-assemblées [5].

La longueur de corrélation latérale est la longueur au-delà de laquelle il n'y a plus de corrélation entre les différentes hauteurs présentes sur la surface.

L'exposant d'Hurst est lié à la dimension fractale d'une surface. Cette dimension,  $D$ , est une donnée statistique qui caractérise la répartition d'un ensemble d'objet dans l'espace. Elle est reliée à l'exposant d'Hurst ( $H$ ) de la manière suivante :  $D=2-H$ .

On associe généralement à une dimension fractale, des structures ou surfaces généralement irrégulières comme celles qui présentent des grains en surface, par exemple, que l'on retrouve quelle que soit l'échelle à laquelle on regarde l'objet.

C'est-à-dire que l'on peut décomposer une surface en surfaces plus petites possédant les mêmes propriétés que la surface entière. Dans le cas d'une analyse de données normalisées (Rescaled Range Analysis), l'exposant  $H$  représente la relation qui lie le rapport entre l'étendue ( $R$ ) des données dans un intervalle donné avec l'écart-type  $S$  des données. C'est donc le lien entre le rapport  $R/S$ .

Des paramètres supplémentaires sont généralement nécessaires pour décrire des surfaces avec des grains comme la distance moyenne de séparation des grains, autrement dit la périodicité entre deux monticules ( $\lambda$ ), la taille de grains ( $S$ ) et les distances inter-grains ( $I$ ) [6]. En effet comme nous l'avons vu en détaillant les modes de croissance dans le chapitre un, de nombreux îlots sont souvent formés en surface. La capacité à pouvoir mesurer la morphologie des grains et leur taille [7-9] permet donc de mieux comprendre les modes de croissances des matériaux mais aussi leurs propriétés spécifiques.

Dans la littérature des méthodes rapides et efficaces sont déjà largement utilisées pour extraire des longueurs caractéristiques comme la fonction de corrélation hauteur-hauteur (HHCF : Height Difference Correlation Function) ou la fonction de densité spectrale de puissance (PSDF : Power Spectral Density Function) [10-12].

### **1.3 La fonction de densité spectrale de puissance (PSDF)**

Cette fonction est probablement la plus utilisée des fonctions statistiques pour décrire des surfaces présentant des grains. La PSDF est utilisée pour trouver la fréquence des caractéristiques surfaciques via l'espace réciproque. Cette fonction peut s'écrire comme une transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation (ACF). Le modèle de « k-correlation »

est souvent utilisé pour déterminer la longueur de corrélation latérale  $\zeta$  dans le cas de surfaces auto-assemblées, mais pour des surfaces avec des grains le modèle choisi est plutôt basé sur une combinaison de fonctions gaussiennes décalées et de fonctions « k-correlation » [13, 14]. La formule des gaussiennes décalées est donnée ci-dessous :

$$PSD_{sh}(f; \sigma_{sh}, \tau_{sh}, f_{sh}) = \pi \sigma_{sh}^2 \tau_{sh}^2 \exp[-\pi^2 \tau_{sh}^2 (f - f_{sh})^2] \text{ (Equation 2.4)}$$

Où  $\sigma$  représente la rugosité,  $\tau$  représente la longueur de corrélation et  $f$  la fréquence. En utilisant cette fonction, on obtient des maxima locaux qui une fois convertis dans l'espace réel nous permettent de remonter à des longueurs caractéristiques. Ces longueurs peuvent alors être assimilées à différentes distances présentes sur la surface. Il suffit pour cela de convertir la position des maxima en longueurs suivant la relation suivante :

$$\text{Longueur} = \frac{2\pi}{\text{fréquence}} \text{ (Equation 2.5)}$$

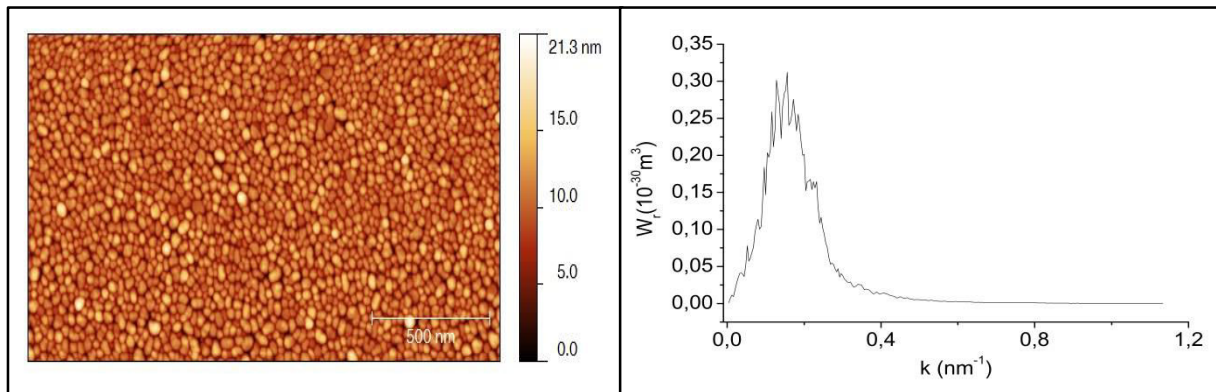


Figure 5 : Image AFM d'une surface avec des monticules et avec la courbe représentant la radiale-PSDF associée.

Cependant bien que la PSDF soit utilisée pour des surfaces avec des monticules et puisse aider à l'analyse, la présence de nombreux maxima locaux et le fait d'être dans l'espace réciproque implique qu'il n'est finalement pas très aisé d'attribuer les longueurs caractéristiques (Figure 5).

#### 1.4 La fonction d'auto-covariance (ACV)

Cette fonction se définit de la manière suivante :

$$ACV = \langle h(x,y)h(x + \Delta x, y + \Delta y) \rangle \text{ (Equation 2.6)}$$

Où  $h(x,y)$  désigne la hauteur à la position  $(x,y)$ . L'ACV mesure la corrélation des hauteurs de surface qui sont séparées d'une distance  $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$ . Pour  $r=0$ , on retrouve alors l'expression de la rugosité  $ACV(0) = w^2$ .

La fonction d'autocorrélation (ACF) est la fonction d'auto-covariance normalisée par la rugosité au carré. Pour décrire une surface rugueuse, on utilise généralement un profil Gaussien. Dans ce cas, la longueur latérale de corrélation ( $\zeta$ ) se définit comme la longueur pour laquelle on a [6]:

$$ACF(r) = \frac{ACF(0)}{e^1} \text{ (Equation 2.7)}$$

Pour des surfaces avec des monticules, l'ACF présente des oscillations périodiques pour de grandes distances  $r$  témoignant du fait qu'une distance caractéristique ( $\lambda$ ) se répète au sein de la surface rugueuse. Dans ce cas, on peut décrire une telle surface par la fonction suivante :

$$ACV_{mound}(r) = w^2 \exp\left(-\left(\frac{r}{\zeta}\right)^{2D}\right) J_0\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right) \text{ (Equation 2.8)}$$

Où  $J_0$  est la fonction de Bessel à l'ordre 0. Pour une surface isotrope (c'est-à-dire qui a les mêmes propriétés dans toutes les directions), la fonction d'auto-covariance est calculée par une moyenne circulaire et est alors appelée la fonction d'auto-covariance radiale (radial ACV).

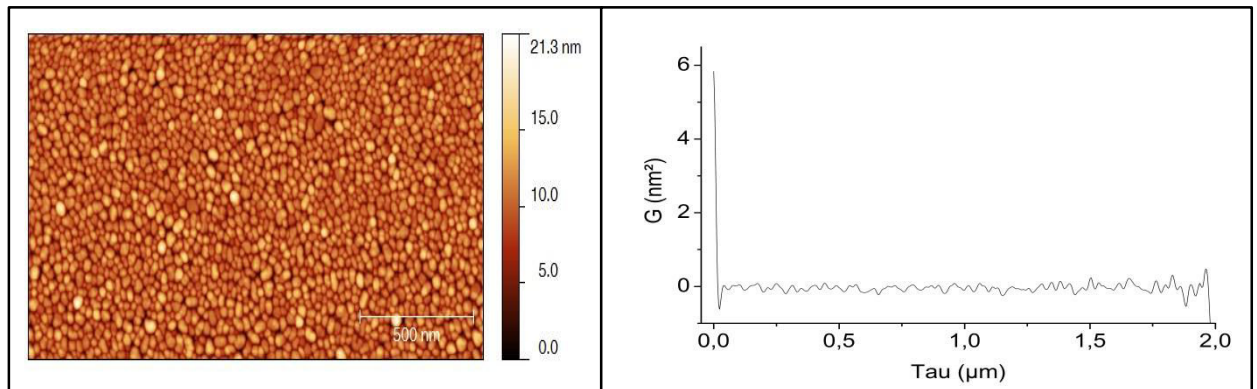


Figure 6 : Image AFM d'une surface avec des monticules et avec la courbe représentant l'ACF associée.

Il est malheureusement très difficile de pouvoir extraire des paramètres concluants de cette fonction. Elle n'est donc pas adaptée à l'analyse de grains (Figure 6).

### **1.5 La fonction d'autocorrélation des hauteurs (HHCF).**

Afin de faciliter l'analyse de fonctions statistiques et pour pouvoir travailler aussi dans l'espace réel (par rapport à la PSDF), la fonction d'autocorrélation des hauteurs peut être utilisée. Cette fonction est liée à l'ACF par la relation suivante :

$$HHCF = (r) = 2w^2(1 - ACF(r)) \text{ (Equation 2.9)}$$

Bien que les deux fonctions soient très similaires, on retrouve plus souvent la HHCF que l'ACF pour caractériser des surfaces [15-17]. Cela tient peut-être du fait que dans la représentation log-log, la HHCF a l'avantage de présenter un plateau directement lié à la rugosité. Tout comme l'ACF, pour des surfaces affines, l'HHCF peut être modélisée par des gaussiennes pour extraire la longueur de corrélation ( $\zeta$ ).

Cependant l'utilisation de cette fonction pour des surfaces présentant des monticules est beaucoup plus compliquée. Bien que des oscillations soient attendues à de larges distances [6], Yang et al. ont démontré qu'un échantillonnage induit des oscillations avec l'utilisation de l'HHCF même pour des surfaces auto-assemblées [18]. Malgré cela, certains l'utilisent pour calculer des moyennes de tailles de grains [5, 19, 20]. On voit alors ici clairement le problème qui se dégage de l'utilisation de ce type de fonction.

Pour apporter encore plus de confusion lorsque nous appliquons la PSDF et l'HHCF sur une surface modèle formée de monticules, les paramètres qui ressortent ne sont pas identiques. Les longueurs caractéristiques peuvent différer d'une dizaine de nanomètres (cela est montré plus tard dans ce chapitre sur un exemple). Par conséquent, dans le cas d'une surface où l'on ne connaît pas précisément les longueurs caractéristiques et que l'on applique ces deux analyses, on ne peut extraire qu'une longueur très approximative avec une marge d'erreur très grande. Il sera par exemple impossible de distinguer de petites variations de quelques nanomètres alors que celles-ci sont à l'origine des mécanismes et des propriétés physiques des matériaux (Figure 7).



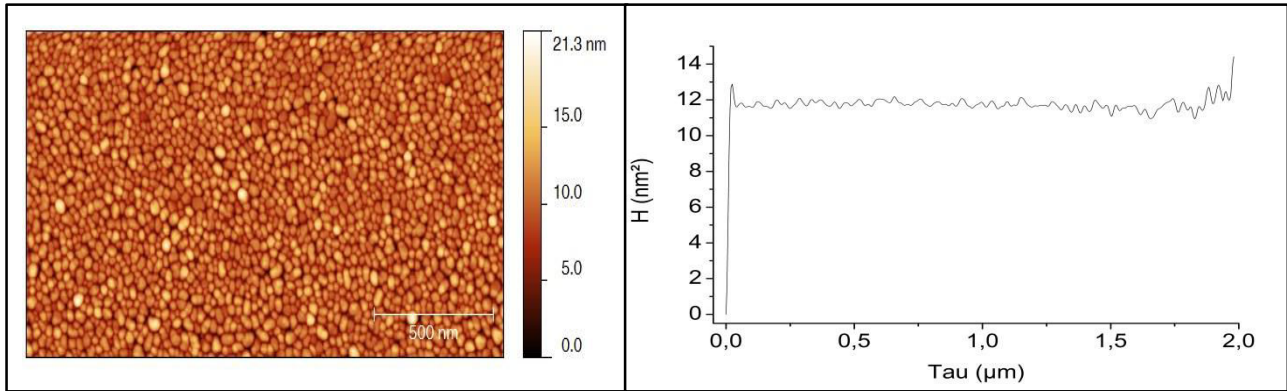


Figure 7 : Image AFM d'une surface avec des monticules et avec la courbe représentant l'HHCF associée

### **1.6 Introduction d'une nouvelle méthode d'analyse statistique : la fonction IDF (Interfacial Differential Function).**

La fonction IDF a été initialement introduite par Ruland [21] afin de mesurer les dimensions de systèmes lamellaires qui se caractérisaient par des différences de contraste en microscopie électronique. Jusqu'alors, cette fonction avait été uniquement utilisée pour le SAXS ou pour traiter des images de SEM [22, 23]. Notre idée a été d'appliquer pour la première fois cette méthode à l'analyse d'images de topographie de surface afin d'en extraire les paramètres statistiques. La fonction IDF est définie mathématiquement comme la dérivée seconde de la fonction d'autocorrélation (ACF).

$$IDF(r) = \frac{d^2 ACF(r)}{dr^2} \text{ (Equation 2.10)}$$

Cette fonction permet en fait de remonter à la probabilité de trouver deux interfaces (identiques ou différentes) distantes l'une de l'autre d'une distance  $r$ . Comme illustré dans la figure 8, la position et le signe des maxima locaux sont liés à la nature et la longueur de l'interphase.



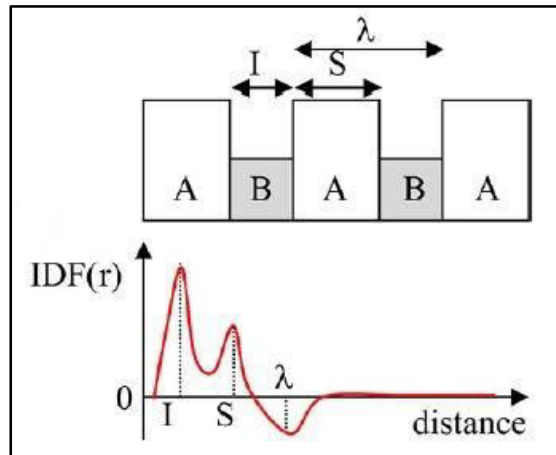


Figure 8 : Schéma d'une surface modèle périodique et calcul de l'IDF associée.

Si l'on prend une surface modèle avec deux catégories de grains (les grains A, de largeur  $S$ , d'une hauteur  $h_A$  et les grains B de largeur  $I$  et d'une hauteur  $h_B$ ) avec une périodicité de longueur  $\lambda$ , on peut alors créer une surface granulaire. Il est alors possible d'appliquer la fonction IDF et d'obtenir une courbe avec des maxima et minima. Comme pour la fonction PSDF, chaque maximum de la courbe correspond à une distance caractéristique de la surface. Cependant à l'inverse de la PSDF, la fonction IDF est donnée dans l'espace réel ce qui permet de mesurer directement les distances caractéristiques. A l'inverse de la PSDF, les courbes IDF peuvent présenter des maxima positifs mais également des minima négatifs. Comme schématisé sur la figure 8, on voit que les maxima négatifs correspondent à des distances caractéristiques de la périodicité des grains (A ou B). En revanche, les maxima positifs représentent des distances caractéristiques des dimensions des grains [21].

Pour une surface isotrope, les positions des maxima locaux positifs sont liées à la taille de grain ( $S$ ) et aux distances inter-grains ( $I$ ) alors que les pics négatifs sont associés à des longueurs périodiques. Pour une topographie de surface qui serait anisotrope la méthode reste valide suivant les directions dans lesquelles l'analyse sera effectuée. Les moyennes circulaires (précédemment décrites dans le cas isotrope) sont à remplacer par une moyenne par ligne dans le sens de la direction choisie.

Dans le cas réel, les courbes obtenues ne sont pas aussi simples et pour extraire les longueurs caractéristiques, la courbe IDF peut être modélisée par une somme de gaussiennes positives et négatives [13, 14] (Figure 9).

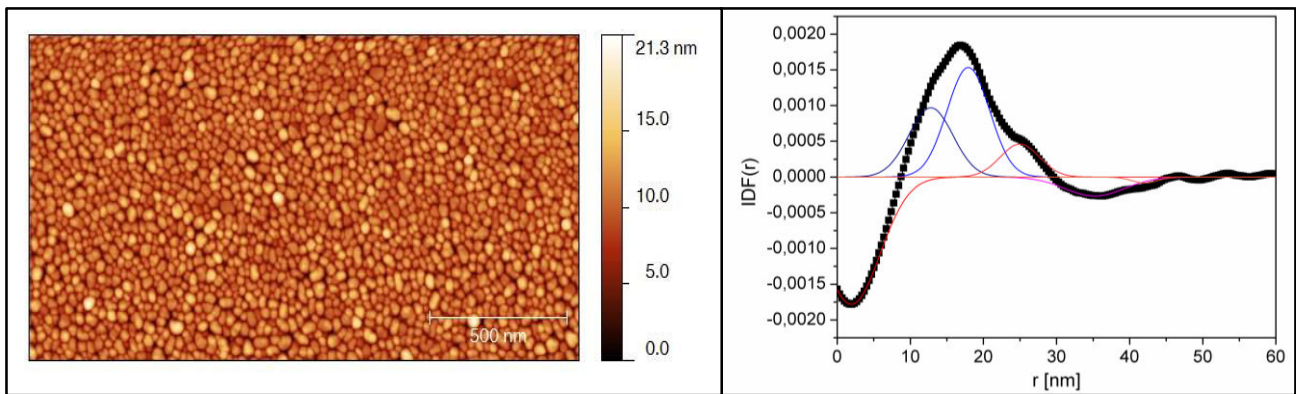


Figure 9 : Image AFM d'une surface avec des monticules et avec la courbe représentant l'IDF associée

Toutes les fonctions décrites précédemment peuvent-elles être utilisables pour décrire de telles surfaces ? Ont-elles la même efficacité ?

Afin de démontrer quelle fonction est la plus pertinente, nous avons souhaité faire le travail inverse et caractériser des surfaces dont nous connaissons parfaitement les dimensions. Cela est possible en simulant des surfaces possédant des longueurs caractéristiques. Il suffit alors par la suite d'appliquer l'HHCF, la PSDF et l'IDF et de comparer ces fonctions et ainsi savoir celle qui permet d'extraire le plus d'informations exploitables. Par la suite, nous aurons alors une plus grande fiabilité grâce à cette démarche sur la fonction qui aura le mieux caractérisé les surfaces modèles et nous pourrons ainsi extraire avec précision les paramètres des images AFM de films minces.

## **2 Comparaison des différentes méthodes d'analyse statistique**

Nos échantillons réels présentant des grains d'or en surface, ils peuvent être assimilés à des échantillons modèles constitués de monticules (Figure 10). Pour comparer les différentes méthodes statistiques, nous avons donc créé des surfaces modèles dont nous connaissons parfaitement les dimensions (Figure 10).

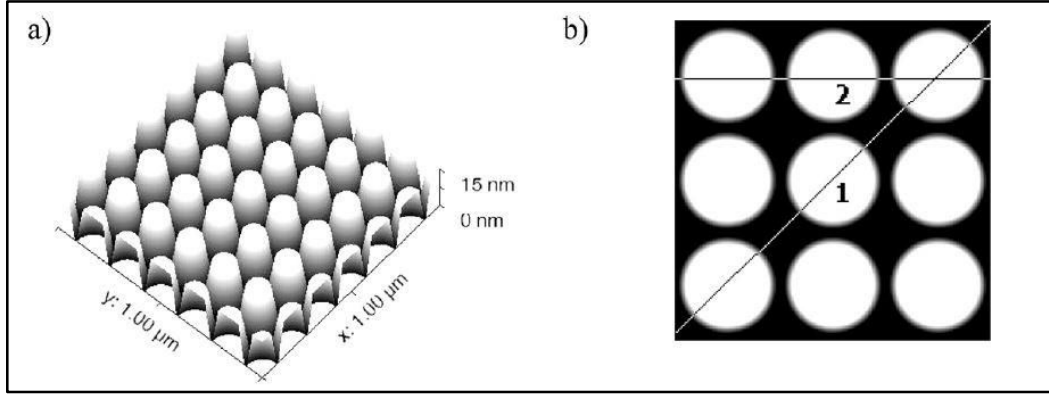


Figure 10 : Schémas des surfaces créées et des profils pris en compte (a) vue 3D, b) vue 2D)

Ces surfaces présentées ont été créées avec le logiciel libre Gwyddion (version 2.30). Elles sont constituées de motifs en forme de cônes tronqués (tels que ceux observés pour les surfaces d'or) dont on peut contrôler la taille de grain ( $S$ ), la distance inter-grains ( $I$ ) ainsi que la hauteur. La taille des images est fixée à  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  avec une résolution de  $512 \times 512$  pixels et une incertitude de 2nm (taille/le nombre de points).

L'analyse dimensionnelle de la surface modèle permet de définir plusieurs longueurs caractéristiques : (i) la dimension des grains ( $S$ ) correspondant à la longueur située sur la partie plate du haut du grain, (ii) deux distances inter-grains, avec une petite distance inter-grain ( $I_S$ ) et une grande ( $I_L$ ), (iii) deux distances inter-grains ( $I^{top}$ ) et ( $I^{bott}$ ), la première étant située vers le haut du cône et la seconde étant celle située dans le bas (on a donc :  $I_L^{top}$ ,  $I_L^{bott}$ ,  $I_S^{top}$ ,  $I_S^{bott}$ ).

D'après le modèle, nous avons donc aussi quatre distances périodiques :  $\lambda_L^{top}$ ,  $\lambda_L^{bott}$ ,  $\lambda_S^{top}$ ,  $\lambda_S^{bott}$ . Cependant, au vue de la géométrie choisie et comme le montre la Figure 3, on peut remarquer que  $\lambda^{top}$  et  $\lambda^{bott}$  sont très proches. On aura donc deux pics à peine distinguables l'un de l'autre, on pourra alors limiter ces quatre paramètres à deux qui sont alors :  $\lambda_S$  et  $\lambda_L$ .

En utilisant le logiciel Gwyddion, on peut également extraire la PSDF radiale et l'HHCF radiale. On obtient alors les courbes suivantes (Figure 11) :

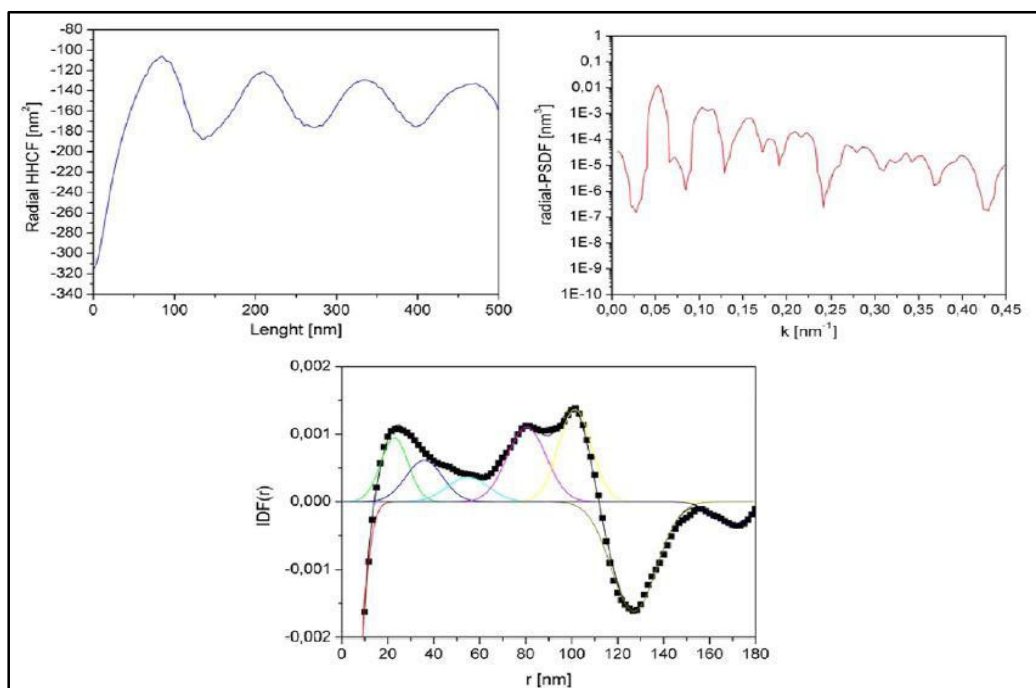


Figure 11 : Comparaison des courbes r-HHCF, r-PSDF et IDF obtenues pour la surface modèle.

En suivant les méthodes décrites précédemment, nous pouvons extraire les distances caractéristiques et les comparer. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau 2.

Distances caractéristiques de la surface modèle	Maximum locaux extraits de la r-PSDF (nm)	Longueurs extraites de la r-HHCF (nm)	Longueurs extraites de l'IDF (nm)
$I_S^{bott} = 7$			
$I_S^{top} = 29$			<b>26</b>
$I_L^{bott} = 60$	61		<b>55</b>
$I_L^{top} = 83$		85	<b>80</b>
$S=95$	88	$\zeta = 92$	101
$\lambda_S = 128$	118		<b>127</b>
$\lambda_L = 178$			<b>169</b>
$2 * I_S^{top} = 58$	55		
$I_S^{top} + I_S^{bott} = 36$	41		<b>37</b>
$S+\lambda_S=223$		210	
$2*\lambda_L=356$		336	

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des différentes longueurs extraites de la surface modèle via les trois modèles d'analyse statistique présentés avant.

On voit dans ce tableau que l'accès à des longueurs caractéristiques n'est pas immédiat. En effet, nous sommes obligés de d'ajouter des termes comme les harmoniques ( $2 * I_S^{top}$  et  $2*\lambda_L$ ) ou la somme de distances périodiques ( $I_S^{top} + I_S^{bott}$  ou  $S + \lambda_S$ ) qui sont elles aussi périodiques (partie grisée).

La fonction PSDF présente de nombreux maxima locaux permettant d'avoir accès à des distances caractéristiques. Les trois premiers maxima peuvent être attribués à de petites distances réelles sur la surface modèle. En comparant les valeurs trouvées à celles que nous connaissons sur la surface, il ressort que la distance inter-grains en bas du cône, la taille de grains  $S$  et la périodicité ( $\lambda_S$ ) peuvent être trouvées. Cependant des distances caractéristiques comme la distance de séparation des monticules ( $\lambda_L$ ) ou la grande distance inter-grains ( $I_L^{top}$ ) ne peuvent pas être attribuées car il n'y a pas de maxima sur la courbe correspondant à ces longueurs. De plus, certains maxima présents ne peuvent pas être associés à des longueurs réellement présentes sur la surface modèle.

Avec la représentation de la PSDF dans l'espace imaginaire et compte-tenu des précautions à prendre sur l'attribution des pics, elle n'est finalement pas le meilleur outil d'analyse pour ce type de surface.

Il en va de même concernant la fonction HHCF qui permet certes de trouver la dimension associée à la taille de grains ( $\zeta$ ) mais qui reste sinon très éloignée de la réalité pour le reste des valeurs.

On voit clairement dans ce Tableau 1 que l'IDF est la fonction qui permet de décrire le plus de longueurs (7 contre 5 pour la PSDF et 4 pour l'HHCF). De plus, on constate que l'IDF est la fonction qui permet d'obtenir les valeurs les plus proches de la réalité (les valeurs en gras dans le tableau sont celles qui sont les plus proches de la réalité). On voit alors clairement que 6 valeurs sur 7 sont les plus proches, ce qui démontre l'efficacité de l'IDF, comparé aux autres fonctions statistiques.

Pour l'IDF, on peut observer que les positions de deux pics gaussiens négatifs sont proches des valeurs de  $\lambda_L$  et  $\lambda_S$ . De même, les valeurs des pics positifs peuvent être directement associées aux dimensions  $S$ ,  $I_L^{top}$ ,  $I_L^{bott}$ ,  $I_S^{top}$ . Par contre, tout comme la PSDF et l'HHCF, la plus petite distance caractéristique,  $I_S^{bott} = 7$ , ne peut pas être trouvée par le

traitement de l'IDF. Cela est peut-être dû au fait que cette distance soit trop petite par rapport à la taille de l'image pour être significative et ressortir du traitement statistique.

De plus, un pic situé à 37 nm ne peut pas être directement relié à la surface modèle construite mais à une combinaison de distances telles que  $I_S^{top} + I_S^{bott} = 36$ .

On voit donc par cette étude d'une surface modèle construite à partir de longueurs distinctes, que l'IDF s'impose pour décrire au mieux les dimensions caractéristiques d'une surface structurée périodique.

Les surfaces réelles réalisées par des techniques d'évaporation seront évidemment plus complexes que ce modèle. Néanmoins, nous avons voulu tester la sensibilité de l'IDF pour décrire des surfaces avec des formes, des hauteurs et des tailles de grains différentes.

### **3 Influence de la hauteur, taille et forme des grains sur l'IDF**

#### **3.1 Influence de la hauteur des grains sur l'IDF**

Pour étudier l'influence d'une distribution de hauteurs sur les résultats obtenus par IDF, nous avons utilisé le même modèle que précédemment en faisant varier la hauteur moyenne des îlots de 15 nm à 40 nm. La hauteur moyenne est calculée en prenant le centre de la distribution gaussienne des hauteurs avec une variance de 1. Les surfaces modèles sont représentées sur la Figure 12.

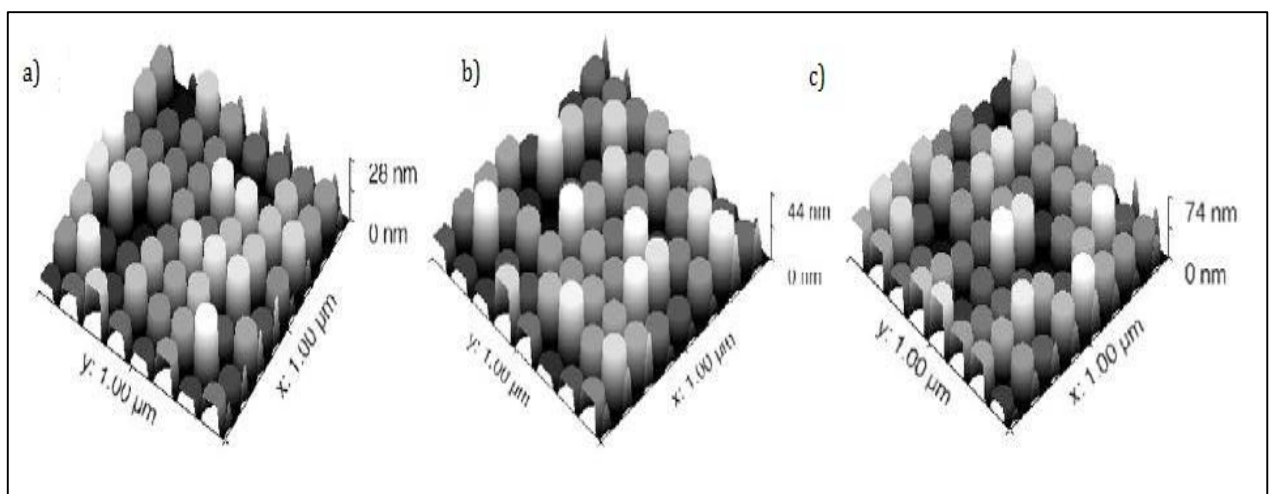


Figure 12 : Surfaces modèles avec une hauteur moyenne centrée sur a) 15 nm, b) 25nm et c) 45 nm.

La courbe suivante représente la fonction IDF calculée pour chaque surface modèle (Figure 13).

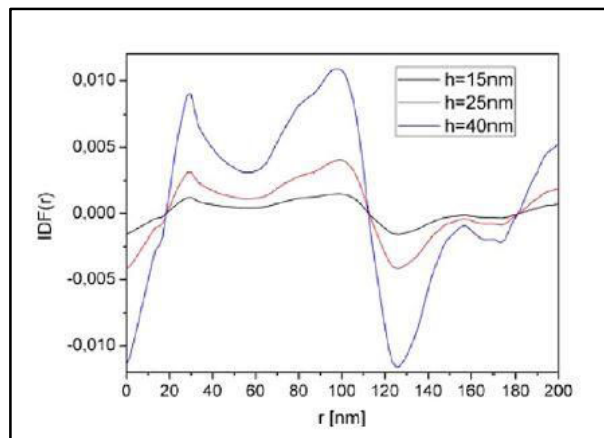


Figure 13 : Fonctions IDF obtenues pour chaque cas (hauteurs de 15 nm, 25 nm et 40 nm).

On observe que la position des pics reste inchangée quelle que soit la hauteur des grains mais par contre l'amplitude de chaque courbe augmente. Plus la hauteur augmente, plus l'amplitude est grande. Comme une augmentation des hauteurs des grains revient à une augmentation de la rugosité ( $w$ ), l'augmentation de l'amplitude est finalement liée au fait que l'ACF est elle-même proportionnelle à la rugosité au carré ( $w^2$ ). Comme l>IDF est liée à l'ACF, il est alors normal d'avoir cette augmentation. On peut donc conclure qu'à l'exception de l'intensité du signal, la hauteur des grains n'a pas d'impact sur l'extraction des longueurs caractéristiques via l'analyse par l>IDF.

### **3.2 Influence de la distance inter-grains.**

Pour étudier l'influence de la distance inter-grains sur les résultats obtenus par IDF, nous avons fait varier la distance inter-grains (dans notre modèle c'est  $I_s^{top}$  qui varie) de 30 nm jusqu'à 60 nm. La hauteur et la taille des grains sont gardées constantes. Les modèles utilisés pour cette expérience sont présentés sur la figure 14.

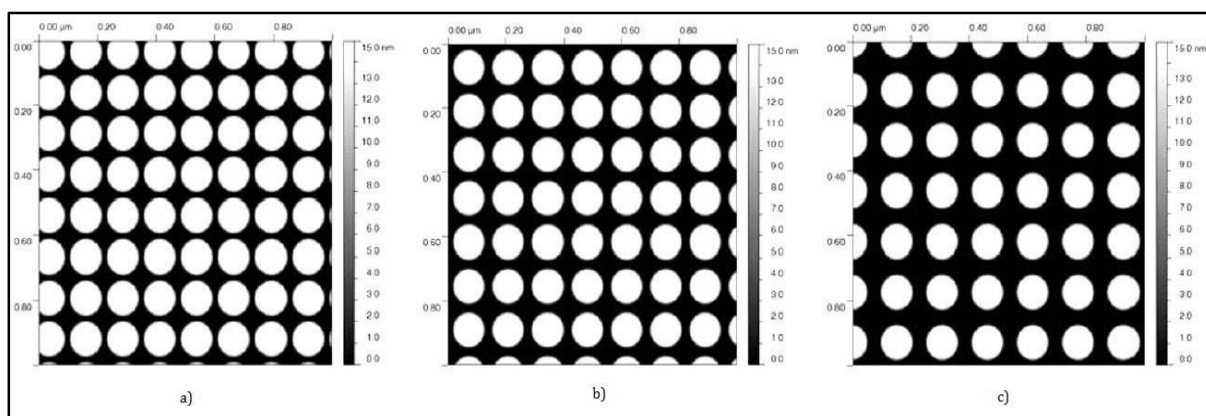


Figure 14 : Surfaces modèles (images 1\*1  $\mu\text{m}$ ) avec la même taille et forme de grains mais avec des distances inter-grains différentes : (a) 30 nm, b) 35, c) 60nm).

Nous avons alors appliqué l'IDF sur ces surfaces pour extraire les longueurs caractéristiques (figure 15).

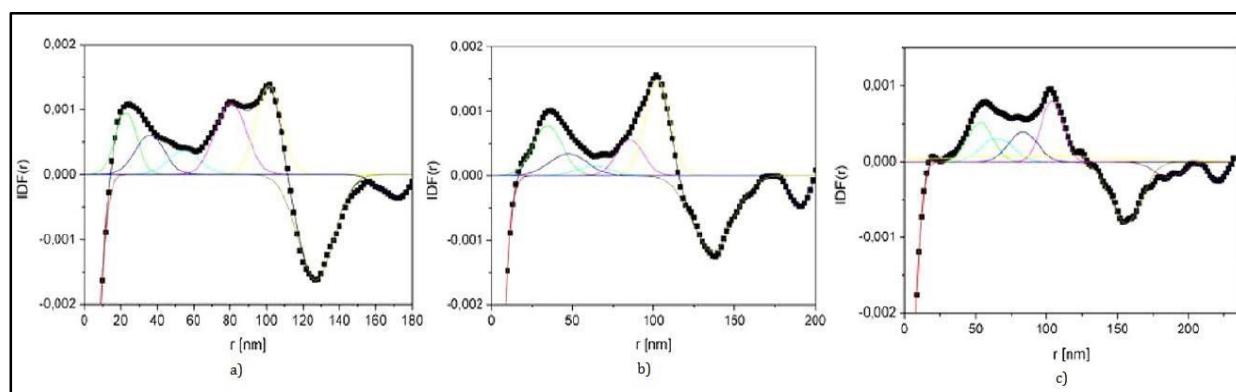


Figure 15 : IDF des surfaces modèles (images 1\*1  $\mu\text{m}$ ) avec la même taille et forme de grains mais avec des distances inter-grains différentes (a) 30 nm, b) 35, c) 60nm).

De ces courbes, nous pouvons extraire les données suivantes, présentées dans le tableau 3 (nous avons utilisés la même méthode avec la modélisation par des gaussiennes décalée décrites précédemment).

Distances caractéristiques de la surface modèle	Pour $I_S^{top} = 30 \text{ nm}$ (en nm)	Pour $I_S^{top} = 35 \text{ nm}$ (en nm)	Pour $I_S^{top} = 60 \text{ nm}$ (en nm)
$\lambda_L$	169 (179)	190 (194)	220 (222)
$\lambda_S$	127 (126)	136 (137)	156 (154)
S	101	102	103



	(97)	(97)	(97)
$I_L^{top}$	80 (83)	85 (98)	124 (126)
$I_L^{bott}$	55 (61)	67 (73)	- (99)
$I_S^{top} + I_S^{bott}$	36 (40)	47 (52)	86 (98)
$2 * I_S^{top}$	- -	- -	75 (76)
$I_S^{top}$	27 (30)	34 (35)	56 (60)

Tableau 3 : Longueurs extraites des courbes IDF tirées des surfaces modèles construites. Chaque colonne correspond aux dimensions extraites pour une valeur inter-grains (30 nm, 35 nm ou 60nm). En rouge et entre parenthèse se situent les valeurs mesurées sur l'image pour pouvoir comparer.

Bien que les courbes obtenues soient très différentes les unes des autres, l'analyse (avec des courbes gaussiennes) montre clairement que l'augmentation de la distance  $I_S^{top}$  conduit à une augmentation de la distance inter-grains et des distances périodiques. Comme attendu, la taille de grains ne varie pas et l'on peut se rendre compte que les valeurs trouvées sont très proches de celles attendues. Il faut aussi noter que pour  $I_S^{top} = 60 \text{ nm}$  il n'est pas possible d'extraire  $I_L^{bott}$  car la valeur attendue est très proche de celle de la taille de grains (S) et ne peut donc pas être différenciée.

### 3.3 Influence de la taille de grain S

Si l'on souhaite se rapprocher le plus possible des surfaces réelles, on sait que la taille des grains ne sera pas la même pour chaque grain mais elle tournera autour d'une valeur moyenne avec un élargissement plus ou moins important dans la distribution des tailles autour de cette valeur. Nous avons donc créé des modèles en faisant varier la taille de grains S (Figure 16). Pour cela, nous avons fait varier la variance de la distribution gaussienne que nous avons créée de 0 à 0.6.

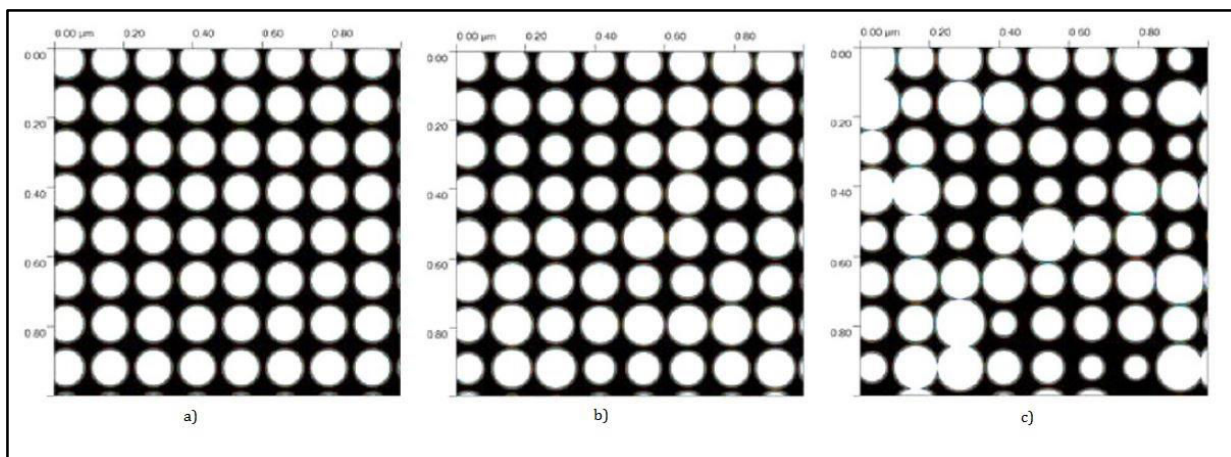


Figure 16 : Surfaces ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ) modèles avec différentes tailles de grains en faisant varier la variance : à 0 pour a), à 0.2 pour b) et à 0.6 pour c).

Les courbes IDF sont représentées sur la figure 17.

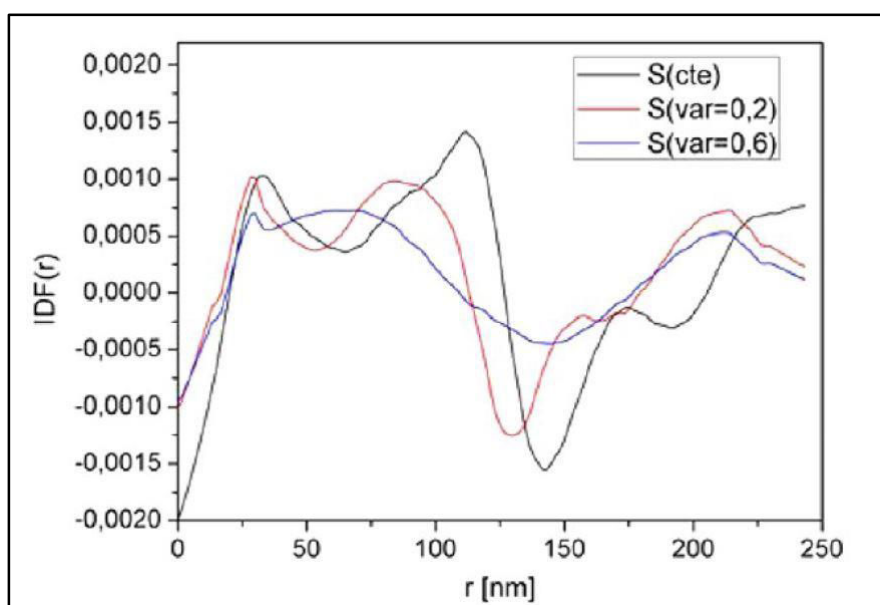


Figure 17 : Courbes IDF obtenues pour les surfaces modèles ayant une variation de leur taille de grain  $S$ .

Cela nous conduit alors à extraire les données suivantes (Tableau 4) :

Distances caractéristiques de la surface modèle	$S$ (var=0) (en nm)	$S$ (var=0.2) (en nm)	$S$ (var =0.6) (en nm)
$\lambda_L$	169 (179)	164 (173-177)	155 (146-200)
$\lambda_S$	127	130	137

	(126)	(120-140)	(115-145)
S	101 (97)	106 (88-102)	94 (58-115)
$I_L^{top}$	80 (83)	83 (80-85)	74 (60-113)
$I_L^{bott}$	55 (61)	68 (52-65)	51 (40-95)
$I_S^{top} + I_S^{bott}$	36 (40)	39 (30-65)	37 (15-90)
$I_S^{top}$	27 (30)	27 (30-35)	28 (12-60)

Tableau 4 : Distances caractéristiques extraites des courbes IDF de la figure 9. Entre parenthèses et en rouge on trouve les distances réelles mesurées sur les images).

De ce tableau, on remarque que la dernière ligne, indiquant les valeurs de  $I_S^{top}$ , est inchangée quelle que soit la simulation (27 ou 28 nm). Cela est concordant avec la réalité puisque cette valeur n'a pas été modifiée pendant les différentes simulations.

Sur la figure 10, on peut remarquer que l'élargissement de la taille de grains conduit à une diminution de l'intensité des pics associée à la taille de grains (celui situé à 101 nm) sur la fonction IDF, allant même jusqu'à pratiquement disparaître quand l'élargissement est vraiment très important, S (var=0.6) par exemple. Comme on peut le voir sur la figure 9, cela s'explique aussi par le fait que la surface ne peut plus être vue comme une surface isotrope et que par conséquent une analyse statistique sur ce type de surface est moins pertinente.

En regardant les courbes IDF, on observe aussi clairement un décalage des valeurs minimales plus on augmente la variation de S, ce qui s'explique par l'attribution de ces pics à la périodicité ( $\lambda$ ). En effet, plus la taille augmente plus la périodicité va être petite. Cependant les valeurs trouvées restent proches de celles imposées pour la simulation de la surface. En effet, la position des grains de varie pas ; seules leurs tailles augmentent.

On voit donc ici à travers ces différentes études effectuées que l'IDF est une fonction statistique particulièrement bien adaptée à l'étude des surfaces.

La méthode d'analyse de la fonction IDF étant validée, nous allons pouvoir l'appliquer à des surfaces réelles d'or, déposées sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub>.

## **4 Etude structurale de films minces d'or déposés sur silicium.**

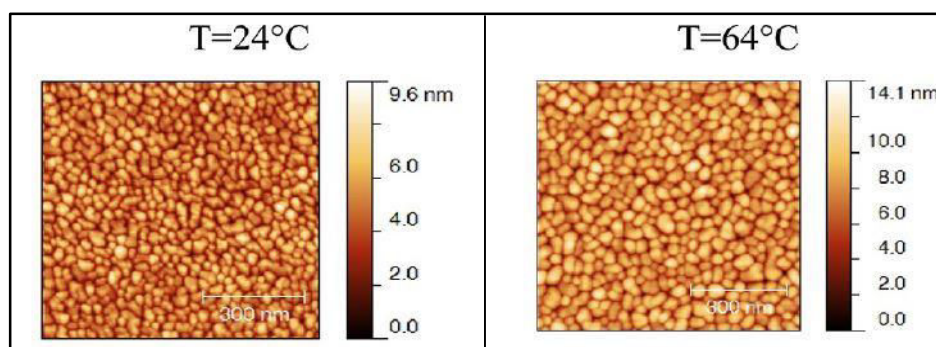
### **4.1 Fabrication des échantillons**

Nous avons choisi d'étudier l'évolution de la morphologie de surface de la couche ultrafine d'or déposée sur un substrat de silicium (recouvert d'une couche native de silice) en fonction de la température du substrat ( $T_d$ ) dans la gamme 24°C et 220°C. Pour cela, des substrats de silicium (100) ont été nettoyés auparavant dans un mélange de méthanol et d'acide chlorhydrique (1 :1), puis rincés à l'eau ultra-pure et séchés à l'azote ( $N_2$ ). Dans ces conditions, on sait que la surface est encore recouverte d'une couche d'oxyde native de quelques nanomètres [24].

Les substrats sont ensuite placés dans une enceinte d'évaporation thermique Plassys ME300 avec un vide poussé d'environ  $10^{-7}$  Torr. Un dépôt de 10 nm est alors réalisé depuis un creuset en tungstène contenant des barreaux d'or (Au, Neyco, pureté de 99.99%) avec un taux d'évaporation stable de 0.1 nm/s. Le contrôle de la vitesse d'évaporation est réalisé par l'intermédiaire d'une microbalance à quartz placée juste à côté des échantillons. La température du substrat est contrôlée par un thermocouple calibré, placé à côté des échantillons et par un contrôleur de paramètres PID optimisés tous les 10°C dans la gamme de 20 à 300°C. Après le dépôt d'or, le système est ensuite ramené à température ambiante à une vitesse approximative de 5°/min grâce à la circulation d'azote liquide situé au-dessus du substrat.

Les images AFM des échantillons ont été réalisées en mode contact intermittent (Figure 18).

### **4.2 Analyses**



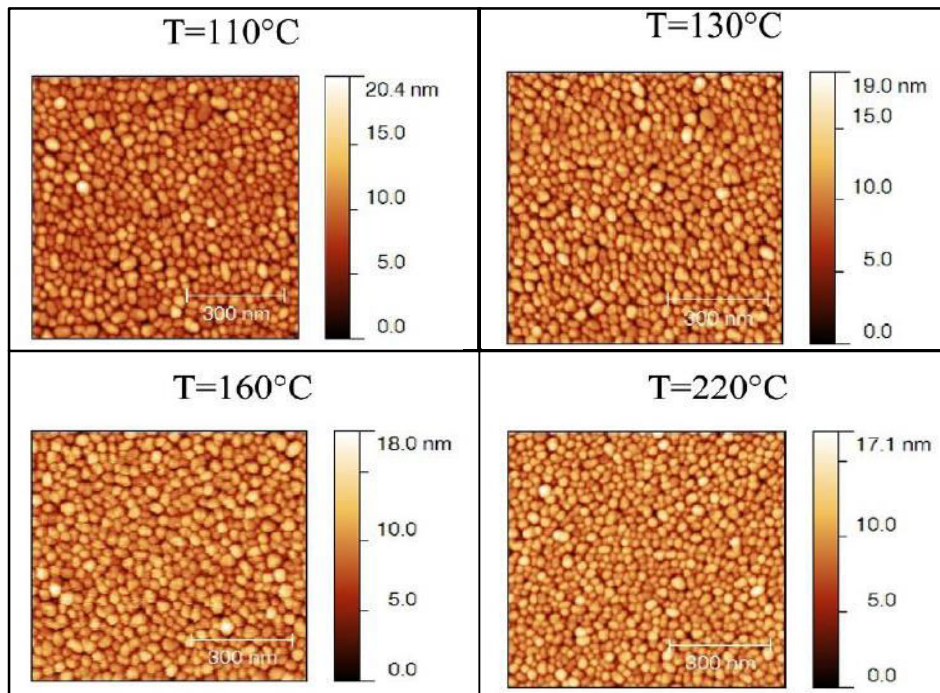


Figure 18 : Images AFM (800\*800 nm) de topographie des surfaces d'or à différentes températures de dépôt.

On peut observer sur cette figure des grains en forme de cônes tronqués et de largeur inférieure à 100 nm. A cause de la convolution entre la pointe et les grains de la surface, il est possible que la dimension latérale des grains soit faussée. Cependant le rayon de courbure de la pointe a été estimé à 12 nm, ce qui est suffisamment petit pour limiter le problème de convolution. L'évolution de la rugosité RMS de chaque échantillon en fonction de la température de dépôt (entre 24°C et 300°C) est illustrée par la Figure 19.

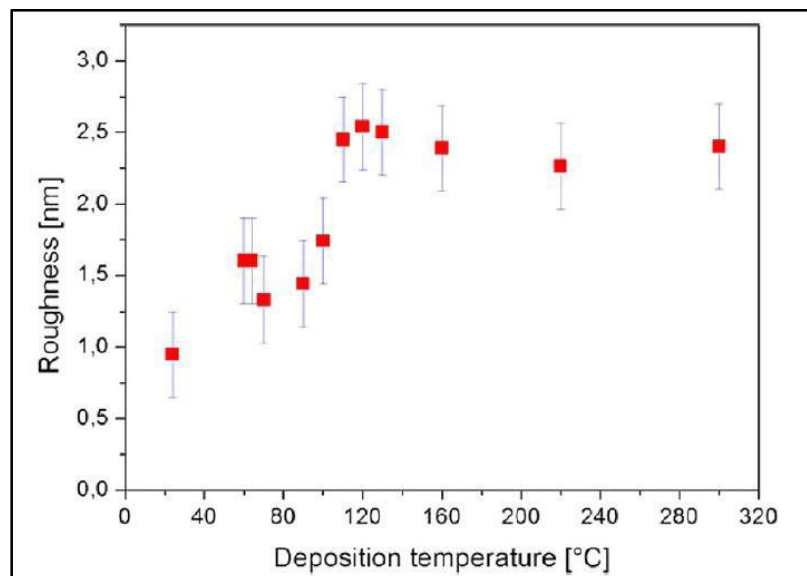


Figure 19 : Evolution de la rugosité RMS en fonction de la température de dépôt.

Nous observons clairement ici une augmentation de la rugosité en fonction de la température avec un plateau à 2.5 nm de rugosité à partir de  $T_d=110^\circ\text{C}$ . Ce comportement a déjà été observé dans la littérature pour des dépôts d'or en température et a été expliqué en termes de coalescence des grains d'or, dûe à une augmentation de la diffusion de surface avec une augmentation de la température [25, 26].

La coalescence des grains d'or devant entraîner une augmentation de la dimension des grains d'or, la méthode IDF a été appliquée à ces échantillons afin de confirmer cette hypothèse. Nous avons obtenu par exemple la courbe suivante pour une température de dépôt de  $T_d=110^\circ\text{C}$  (Figure 20).

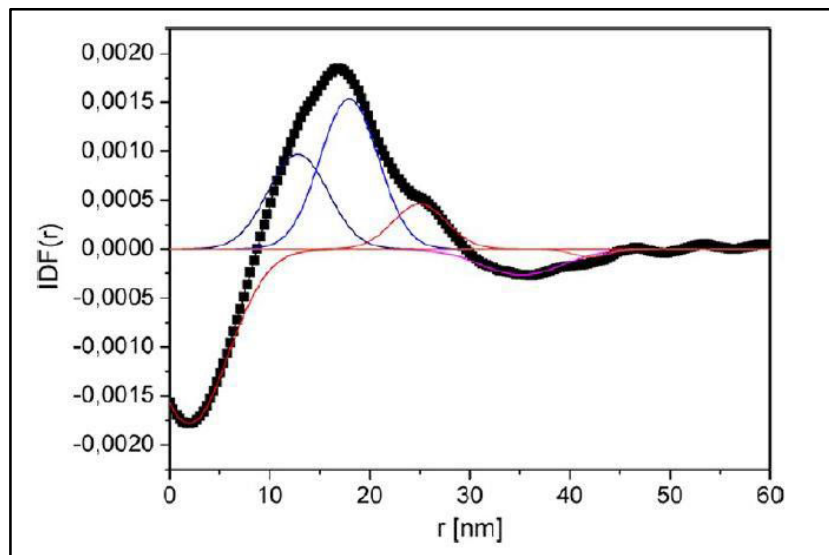


Figure 20 : Courbe IDF obtenue et fittée pour un dépôt d'or de 10 nm à une température de dépôt à  $110^\circ\text{C}$ .

En s'appuyant sur la méthode exposée précédemment, on peut associer les trois maxima locaux aux deux distances inter-grains ( $l$ ) et à la taille des grains ( $S$ ). D'après les images AFM, le troisième maximum peut être attribué à la taille des grains (pic à 24 nm sur la figure 20). Le minimum peut quant à lui être attribué à la périodicité ( $\lambda$ ) de la surface.

La figure 21 représente l'évolution des maxima locaux extraits des courbes IDF en fonction de la température de déposition.

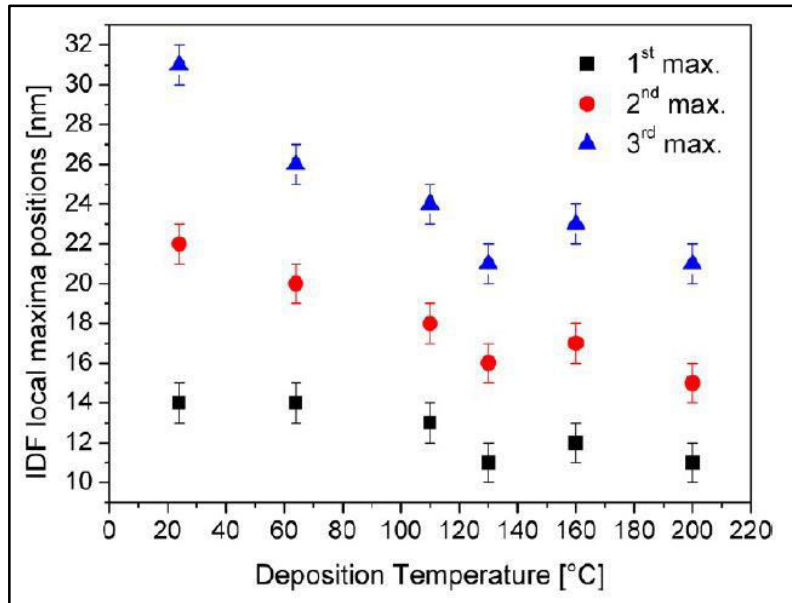


Figure 21 : Evolution des maxima locaux tirés de l'IDF en fonction de la température de dépôt.

Entre  $T_d=24^\circ\text{C}$  et  $T_d=110^\circ\text{C}$ , on observe que toutes les distances caractéristiques correspondant aux maxima diminuent lorsque la température augmente. La taille des grains faisant partie de ces maxima, on peut donc en conclure que la taille des grains diminue lorsque la température augmente. Pour des températures comprises entre  $T_d=110^\circ\text{C}$  et  $T_d=200^\circ\text{C}$ , on n'observe pas d'évolution claire de la position des maxima.

A cause de la diminution du ratio surface sur volume durant la phase de coalescence sur la surface, plus les clusters sont gros après la coalescence, plus leur charge est importante et plus la répulsion électrique est elle aussi grande avec les autres clusters [27]. Ce phénomène explique en partie la limitation de la croissance des tailles de grains malgré le fait que la température augmente.

Ce résultat est donc en opposition avec les travaux précédents qui ont montré que la coalescence des grains, due à une augmentation de la diffusion de surface des clusters d'or, devait avoir lieu avec une augmentation de la température [25, 26, 28]. Bien souvent des moyennes sur 20-30 grains sont faites ce qui n'est pas véritablement représentatif.



L'application de la méthode IDF a donc permis de montrer que l'augmentation de la rugosité des surfaces d'or avec la température de dépôt n'est pas due à une augmentation de la taille des grains. La variation de rugosité est en fait due à l'évolution de la hauteur des grains comme l'indique la figure 22.

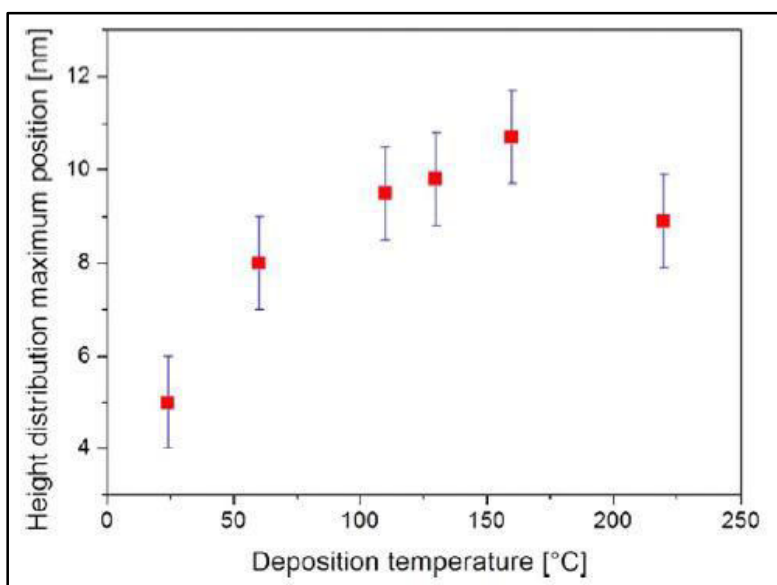


Figure 22 : Position des centres de la distribution des hauteurs calculés depuis les images AFM en fonction de la température.

En effet, on voit directement sur la figure 22 que la hauteur des grains suit la même courbe que la rugosité RMS en fonction de la température de dépôt avec une augmentation progressive de la hauteur entre 24°C et 110°C avant d'atteindre un plateau proche de la valeur de 10 nm qui est l'épaisseur du film d'or déposé. On remarque donc que pour de faibles températures, la hauteur du film est plus faible que l'épaisseur attendue. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à faible température les premiers nanomètres puissent être homogènes et couvrir le substrat comme cela a déjà été observé à faible température sur des surfaces de  $\text{TiO}_2$  [29]. Pour des températures plus élevées, la formation d'une surface avec des monticules est observée à cause de facteurs cinétiques et thermodynamiques plus importants [30-32]. Cela démontre alors que l'augmentation de la rugosité est uniquement liée à une augmentation en taille des grains et uniquement à ça, contrairement à ce qui était dit auparavant.

L'étude de couches minces d'or ultrafines que nous avons détaillée, nous a aussi amené à observer des phénomènes de modification de surface liés à la diffusion. La structure de grains contrôlant les propriétés physiques du matériau se trouve donc totalement altérée après plusieurs mois. Il n'est alors plus possible de caractériser un échantillon car ils



ne sont plus stables. La figure 23 montre deux images AFM, l'une faite directement après le dépôt d'or et une autre fait 2 ans après.

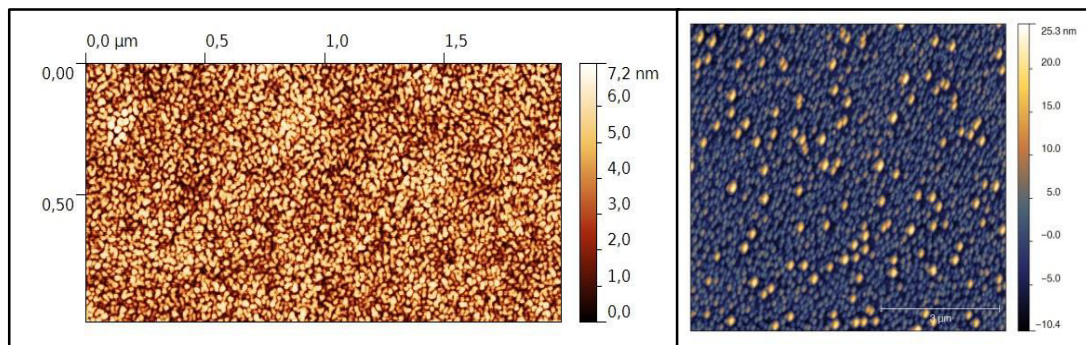


Figure 23 : Image AFM d'une surface d'or : a) juste après le dépôt, b) (avec une barre d'échelle de 3μm) 2 ans après le dépôt.

Il est clair en regardant l'image b) que la structure des grains a été largement modifiée avec notamment une distance inter-grains plus importante et une augmentation en taille (on passe d'une barre d'échelle de 7,2 nm à 25.3 nm) de la hauteur.

En conclusion de ce chapitre nous avons fait une revue des différentes méthodes utilisées pour caractériser la topographie de surface. En s'appuyant sur les outils statistiques les plus utilisés pour traiter ce type de problème. Nous avons démontré l'efficacité de ce nouvel outil qu'est l'IDF en comparant différentes surfaces modèles et en extrayant les distances caractéristiques et en les comparant à celles que nous avons utilisées pour former ces surfaces. Nous avons démontré que cette fonction est idéale pour analyser les surfaces présentant des monticules et pour obtenir les distances inter-grains, la taille de grains et la périodicité des grains de films minces d'or préparés à différentes températures. Le travail présenté dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans J. Phys.Chem. C en 2013.

1. Guelorget, B., et al., *A new semi-quantitative scratch-test method to assess the adhesion of gold nanoparticles on glass for ultrasensitive chemical and biochemical sensors*. Scripta Materialia, 2012. **67**(5): p. 515-518.
2. Alkhatib, A., T. Souier, and M. Chiesa, *Non-ohmic transport behavior in ultra-thin gold films*. Materials Science and Engineering: B, 2011. **176**(11): p. 840-845.
3. Barreca, D., et al., *Influence of process parameters on the morphology of Au/SiO<sub>2</sub> nanocomposites synthesized by radio-frequency sputtering*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(3): p. 1655-1665.
4. Karoutsos, V., et al., *Microstructural evolution in nanostructured gold films*. Thin Solid Films, 2012. **520**(11): p. 4074-4079.
5. Pelliccione, M., et al., *Mound formation in surface growth under shadowing*. Physical Review B, 2006. **74**(12): p. 125420.
6. Zhao, Y.P., G.C. Wang, and T.M. Lu, *Characterization of Amorphous and Crystalline Rough Surface: Principles and Applications*. Academic Press: London, 2001. **Vol. 37**.
7. Aguilar, M., et al., *Rough growth fronts of evaporated gold films, compared with self-affine and mound growth models*. Surface Science, 2001. **482-485, Part 2**(0): p. 935-939.
8. Alkhatib, A., T. Souier, and M. Chiesa, *Morphology dependent electrical transport behavior in gold nanostructures*. Thin Solid Films, 2011. **520**(1): p. 656-661.
9. Bales, G.S., A.C. Redfield, and A. Zangwill, *Growth Dynamics of Chemical Vapor Deposition*. Physical Review Letters, 1989. **62**(7): p. 776-779.
10. Munz, M., et al., *Imaging surfaces of nano-scale roughness by atomic force microscopy with carbon nanotubes as tips: a comparative study*. Surf. Interface Anal., 2011: p. n/a-n/a.
11. Kiely, J.D. and D.A. Bonnell, *Quantification of topographic structure by scanning probe microscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1997. **15**(4): p. 1483-1493.
12. Buchko, C.J., K.M. Kozloff, and D.C. Martin, *Surface characterization of porous, biocompatible protein polymer thin films*. Biomaterials, 2001. **22**(11): p. 1289-1300.
13. Pelliccione, M. and T.M. Lu, *Evolution of thin film morphology modeling and simulations*. Springer: New York, 2008. **108**.
14. Senthilkumar, M., et al., *Characterization of microroughness parameters in gadolinium oxide thin films: A study based on extended power spectral density analyses*. Applied Surface Science, 2005. **252**(5): p. 1608-1619.
15. Heinrich, G., M. Klüppel, and T.A. Vilgis, *Evaluation of self-affine surfaces and their implication for frictional dynamics as illustrated with a Rouse material*. Computational and Theoretical Polymer Science, 2000. **10**(1-2): p. 53-61.
16. Le Gal, A., et al., *Modelling of sliding friction for carbon black and silica filled elastomers on road tracks*. Wear, 2008. **264**(7-8): p. 606-615.
17. Bliznyuk, V.N., et al., *Surface Structure of amorphous PMMA from SPM: Autocorrelation function and fractal analysis*. Macromol. Symp., 2001. **167**(89).
18. Yang, H.N., et al., *Sampling-induced hidden cycles in correlated random rough surfaces*. Physical Review B, 1997. **56**(7): p. 4224-4232.
19. Portesi, C., et al., *AFM analysis of MgB<sub>2</sub> films and nanostructures*. Surface Science, 2007. **601**(1): p. 58-62.
20. Oliveira, T.J. and F.D.A. Aarão Reis, *Roughness exponents and grain shapes*. Physical Review E, 2011. **83**(4): p. 041608.
21. Ruland, W., *The evaluation of the small-angle scattering of lamellar two-phase systems by means of interface distribution functions*. Colloid and Polymer Science, 1977. **255**(5): p. 417-427.
22. Santa Cruz, C., N. Stribeck, and H.G. Zachmann, *Novel Aspects in the Structure of Poly(ethylene terephthalate) As Revealed by Means of Small-Angle X-ray Scattering*. macromolecules, 1991. **4**: p. 5980.
23. Stribeck, N., *SAXS data analysis of a lamellar two-phase system. Layer statistics and compansion*. Colloid and Polymer Science, 1997. **271**: p. 1007.

24. Cras, J.J., et al., *Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization*. Biosensors and Bioelectronics, 1999. **14**(8–9): p. 683-688.
25. Semaltianos, N.G. and E.G. Wilson, *Investigation of the surface morphology of thermally evaporated thin gold films on mica, glass, silicon and calcium fluoride substrates by scanning tunneling microscopy*. Thin Solid Films, 2000. **366**(1–2): p. 111-116.
26. Romanyuk, V.R., et al., *Transformation of thin gold films morphology and tuning of surface plasmon resonance by post-growth thermal processing*. Eur. Phys. J. Appl. Phys., 2011. **56**(10302).
27. Roland, T., et al., *Revisiting the physical processes of vapodeposited thin gold films on chemically modified glass by atomic force and surface plasmon microscopies*. Surface Science, 2009. **603**(22): p. 3307-3320.
28. Hwang, J. and M.A. Dubson, *Atomically flat gold films grown on hot glass*. Journal of Applied Physics, 1992. **72**(5): p. 1852-1857.
29. Zhang, L., R. Persaud, and T.E. Madey, *Ultrathin metal films on a metal oxide surface: Growth of Au on TiO<sub>2</sub> (110)*. Physical Review B, 1997. **56**(16): p. 10549-10557.
30. Higo, M., et al., *Surface morphology of metal films deposited on mica at various temperatures observed by atomic force microscopy*. Applied Surface Science, 2006. **252**(14): p. 5083-5099.
31. Rost, M.J., D.A. Quist, and J.W.M. Frenken, *Grains, Growth, and Grooving*. Physical Review Letters, 2003. **91**(2): p. 026101.
32. Kajikawa, Y., *Roughness evolution during chemical vapor deposition*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **112**(2): p. 311-318.

## Chapitre 3

---

### Transitions structurales des assemblages nanométriques hybrides métal/polymère.

---

Nous l'avons déjà vu dans le chapitre 1, la microstructure des films minces d'or est influencée par différents paramètres comme la méthode de dépôt [1], la nature du substrat et notamment du polymère [2], la vitesse de déposition [3], l'épaisseur du film [4] et les traitements avant [5] et après dépôt [6].

Par conséquent, pour fabriquer des matériaux hybrides métal-polymère avec des propriétés contrôlées, il faut savoir maîtriser tous ces paramètres. Les propriétés des polymères dépendent de la température, et notamment de leur température de transition vitreuse, c'est-à-dire de la température à laquelle les chaînes du polymère vont pouvoir avoir plus de mobilité. Ce dernier passe d'un état vitreux à un état visqueux. Cependant jusqu'à présent, aucune étude n'a encore jamais été faite sur l'influence de la température de déposition sur le revêtement hybride métal/polymère d'une épaisseur inférieure à 50 nm.

L'intérêt est alors double pour nous : améliorer l'adhésion de l'or sur silicium pour annihiler les problèmes de stabilité des couches d'or que nous avons décrits à la fin du chapitre 2 ; et étudier les relations entre les conditions expérimentales appliquées et les propriétés physiques qui en découlent. Dans ce chapitre nous allons donc chercher à élucider les modifications structurales d'assemblages de nano-films hybrides métal/polymère avec l'augmentation de la température.

Pour effectuer cette étude, nous proposons d'étudier un système modèle constitué d'une couche de polystyrène d'une épaisseur de 40 nm, déposée sur du silicium (100) et d'un dépôt d'une couche ultrafine d'or d'une épaisseur de 10 nm. (Figure 1).

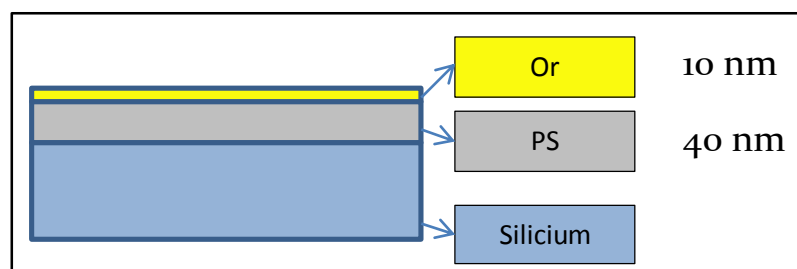


Figure 1 : Composition des échantillons hybrides métal/polymère.

Le polystyrène a été choisi car il est régulièrement utilisé dans l'industrie et il est assez facile de pouvoir contrôler l'épaisseur déposée de celui-ci ainsi que sa rugosité [7]. L'épaisseur de la couche d'or a été choisie afin d'avoir des coûts de fabrication faibles tout en conservant

une transparence optique. L'effet de la température de déposition sur la morphologie de surface des couches d'or sera étudié par microscopie à force atomique, puis nous nous intéresserons à l'évolution de la structure métal-polymère par analyses AFM, par réflectivité de rayons X et par microscopie électronique à transmission (TEM).

## **1 Préparation des échantillons.**

La préparation des substrats consiste à utiliser du silicium (100), à le nettoyer dans un mélange de méthanol et d'acide chlorhydrique (1:1) et à le rincer à l'eau ultra-pure. Dans ces conditions de nettoyage, une couche native de silice de l'ordre de 1 à 3 nm (déterminée par rayons x) est présente sur la surface des échantillons [8].

Le polystyrène, qui a pour formule chimique  $-(CH_2-CH-C_6H_5)_n-$ , est représenté figure 2.

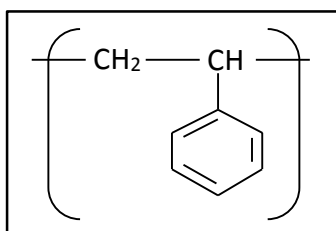


Figure 2 : Formule semi-développée du polystyrène.

Le polystyrène utilisé pour élaborer nos échantillons provient de boîtes de Pétri qui ont été préalablement nettoyées par extraction Soxhlet (Figure 3) avec de l'éthanol chauffé à 80°C (car sa température d'ébullition est de 78.37°C) à reflux pendant 12 H afin d'éliminer les impuretés et/ou les additifs présents.

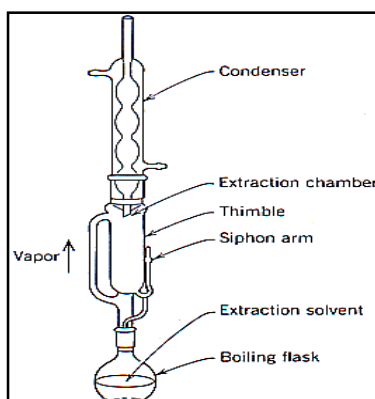


Figure 3 : Schéma de principe d'un nettoyage au soxhlet.

Afin de réduire au maximum les coûts, nous avons souhaité utiliser du polystyrène provenant d'une boîte de Pétri nettoyée, plutôt que du polystyrène pure, plus onéreux. Pour vérifier la qualité de notre PS, nous avons procédé à une analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry). L'analyse de la courbe révèle un matériau 100% amorphe avec une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de 103°C qui est très proche de celle du polystyrène (Figure 4). En regardant la variation du flux de chaleur en fonction de la température appliquée, on peut déterminer le changement qui a lieu dans le cas de la figure 4 pour 103 °C.

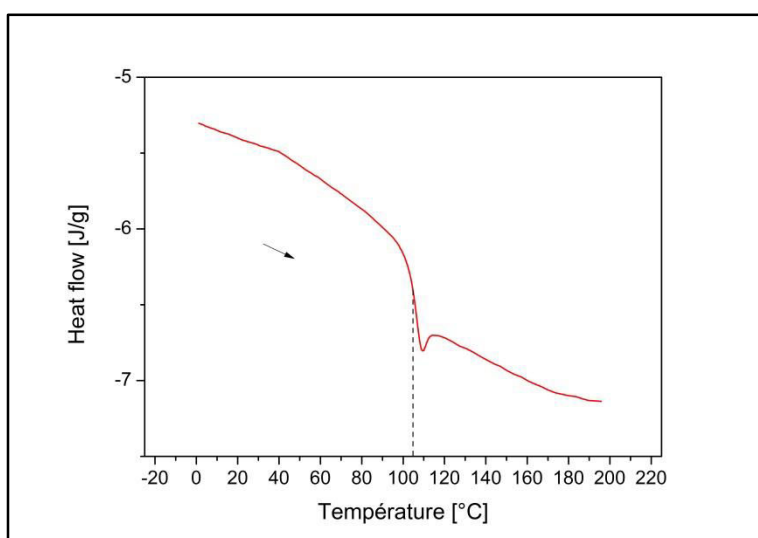


Figure 4 : Courbe DSC effectuée sur le polystyrène.

Une fois nettoyée et séchée, une masse de PS est dissoute dans du toluène afin d'obtenir des solutions de 8 g/L, 10 g/L, 20 g/L et 50 g/L. Avant de procéder au dépôt, la solution est filtrée avec un filtre 0.2  $\mu\text{m}$  (Acrodisc 0.2  $\mu\text{m}$ ). Le dépôt de PS par spin-coating est optimisé pour obtenir un film ayant une surface homogène et la moins rugueuse possible grâce à l'étude qui suit.

## 1.1 Elaboration de couches minces par spin-coating.

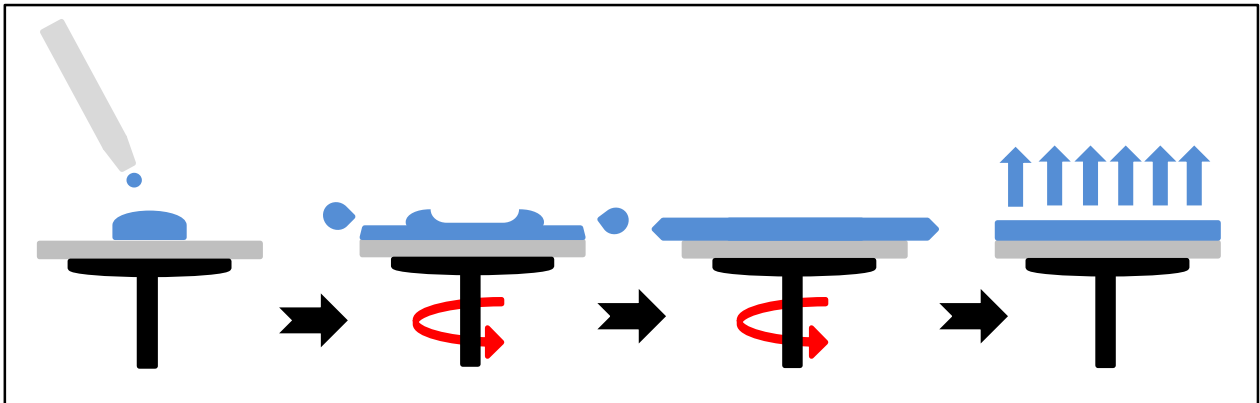


Figure 5 : Principe du spin-coating.

Afin d'optimiser le dépôt du film polymère, nous avons étudié l'influence de la vitesse de rotation et de l'accélération du spin-coater (figure 5) sur l'épaisseur et l'homogénéité des films. Chaque dépôt est suivi d'un recuit des échantillons sous vide à 150 °C pendant une journée afin de dissiper les contraintes résiduelles dues à la méthode de dépôt [9]. La figure 7 montre les courbes de la variation de l'épaisseur obtenue pour différentes vitesses à une concentration donnée de 10 g/L. Les épaisseurs ont été déterminées par AFM (figure 6) en faisant un scratch sur la surface de l'échantillon et confirmées par réflectivité de rayons X sur certains échantillons.

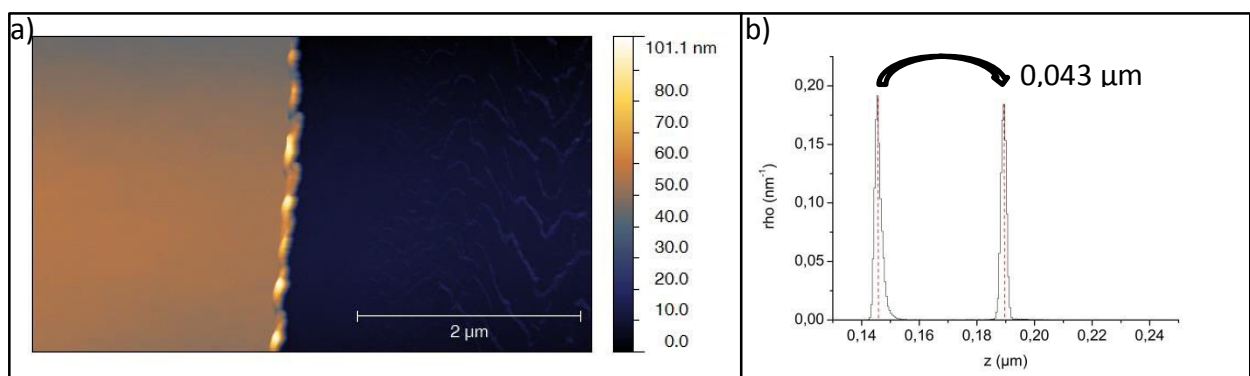


Figure 6 : a) Image AFM d'un scratch fait sur un échantillon de PS sur silicium ; b) distribution des hauteurs associée à cette image.

Pour obtenir l'image AFM de la figure 6, un scratch a été fait sur le film de PS déposé par spin-coating. L'image est centrée sur la bordure du scratch. La moitié de l'image correspond à la surface du polystyrène et l'autre à la surface du substrat (ici le silicium). Une



distribution des hauteurs faite grâce au logiciel Gwyddion nous permet de voir qu'elles sont les hauteurs qui apparaissent le plus sur l'image (partie b) de la figure 6). Deux pics gaussiens apparaissent sur le graphique ce qui signifie que deux hauteurs sont prédominantes sur l'image. En faisant la différence entre ces deux pics, en sachant qu'une hauteur correspond à celle du polystyrène et l'autre à celle du silicium, on obtient finalement l'épaisseur de polystyrène déposé. On voit ici que l'épaisseur est de 0.043  $\mu\text{m}$  soit 43 nm. L'erreur sur la mesure est fonction de la largeur des pics. On peut estimer ici que l'erreur est de +/- 2nm en prenant l'écart à la largeur à mi-hauteur entre le centre du pic et la courbe décrivant celui-ci.

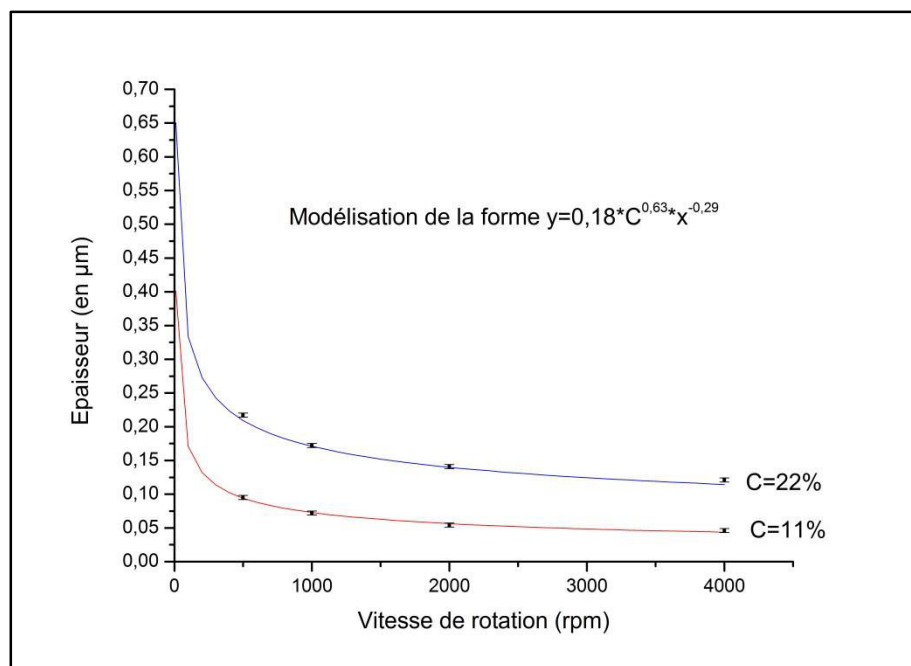


Figure 7 : Etude de l'épaisseur de PS déposée en fonction de la vitesse de rotation pendant 1 minute avec une solution à 10 g/L et à 20 g/L. Les erreurs de mesures sont de +/- 2 nm.

La courbe 7 montre une diminution de l'épaisseur entre 0 et 2000 rpm (« rounds per minute » : tours par minute) et atteint ensuite un plateau à partir de 2000 rpm, où l'épaisseur déposée devient pratiquement constante. Pour modéliser cette variation, la littérature propose plusieurs modèles dont celui de Lora L. Spangler et al. [10] qui propose une relation empirique de la forme :

$$h = C * \eta_0^x * \Omega^y \text{ (Equation 3.1)}$$

où  $h$  désigne l'épaisseur du film,  $C$  est une constante,  $\eta$  est relatif à la viscosité de la solution et  $\Omega$  est la vitesse de rotation lors du spin-coating. Dans le cas du polystyrène dans du toluène comme solvant, l'équation trouvée était :

$$h = 0.431 * \eta_0^{0.34} * \Omega^{-0.49} \text{ (Equation 3.2)}$$

De la même manière, pour du PMMA dans du toluène, l'équation était :

$$h = 0.329 * \eta_0^{0.39} * \Omega^{-0.49} \text{ (Equation 3.3)}$$

Cependant, dans notre cas, nous n'avions pas accès à la viscosité de notre solution mais à sa concentration. C'est pour cela que nous avons préféré adapter l'équation de Walsh et al. [11] qui prend en compte la concentration plutôt que la viscosité selon la formule suivante :

$$h = A * c^x * \Omega^y \text{ (Equation 3.4)}$$

Dans ce cas, c désigne la concentration en pourcentage massique et  $\Omega$ , la vitesse de rotation lors du spin-coating. Les paramètres A, x et y sont des paramètres ajustables. Pour trouver ces paramètres, nous avons utilisé l'outil « Toolbox-Fitting » de Matlab, en y entrant l'équation et en cherchant les paramètres A, x et y. Dans cette étude Walsh et al. se sont intéressés au PMMA dans le toluène et ont modélisé l'expérience par l'équation suivante :

$$h = 0.92 * c^{1.56} * \Omega^{-0.51} \text{ (Equation 3.5)}$$

Pour le polystyrène que nous avons utilisé (provenant de boîte de Pétri), comme décrit sur la figure 7, l'équation la plus adaptée est :

$$h = 0.18 * c^{0.63} * \Omega^{-0.29} \text{ (Equation 3.6)}$$

On voit sur la figure 7 que cette équation permet de modéliser les données pour des concentrations de 10 g/L et 20 g/L représentant des concentrations massiques de 11% et 22% respectivement. Dans la suite, afin de reproduire le dépôt de film mince sur les substrats, une vitesse de 4000 rpm a été choisie avec une accélération de 2000 rpm/s.

L'impact de l'accélération sur les épaisseurs déposées a été étudié en réalisant des dépôts avec une vitesse de 4000 rpm (Figure 8).

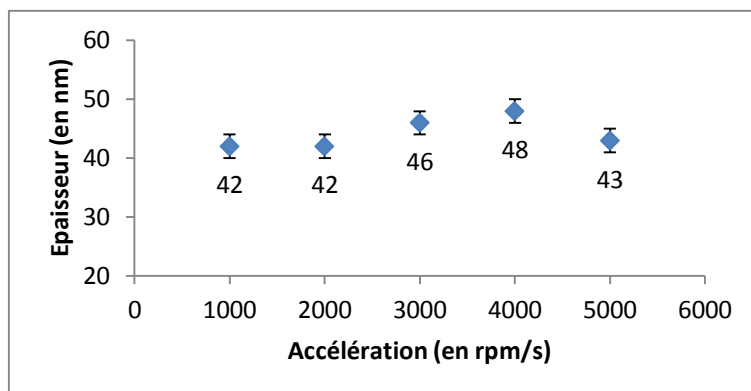


Figure 8 : Etude de la variation de l'épaisseur de polystyrène en fonction de l'accélération avec une concentration de 10 g/L, une vitesse de 4000 rpm. La précision est de +/- 2 nm.

On voit que l'épaisseur des films reste pratiquement constante sur toute la gamme des accélérations testées (Figure 8). De plus, sur cette gamme d'accélération, la rugosité RMS reste constante et proche de 0.3 nm (Figure 9). On peut donc en conclure que sur la gamme testée, l'accélération n'a pas une grande influence sur la qualité de nos films. Il a cependant été remarqué expérimentalement qu'à partir de 2 000 rpm/s, les comètes étaient moins présentes visuellement sur nos films et par conséquent ceux-ci étaient plus homogènes.

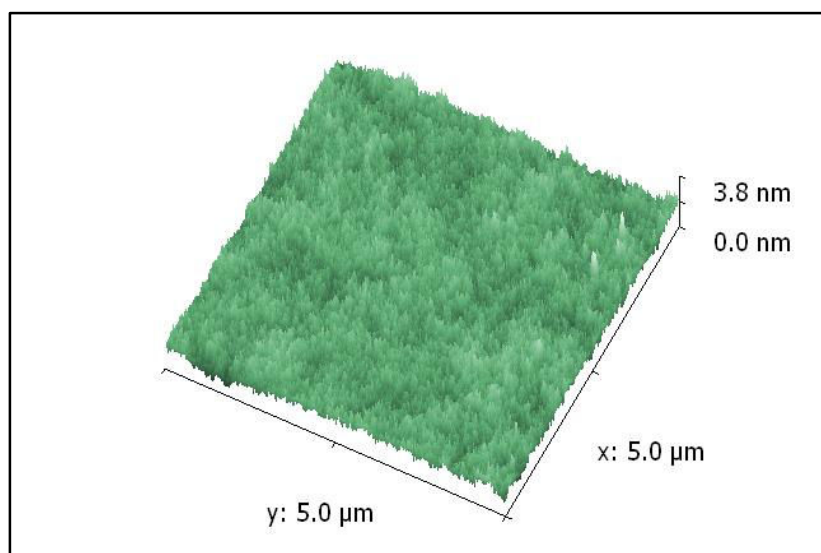


Figure 9 : Image 3D (5\*5  $\mu\text{m}$ ) d'une surface de polystyrène déposé par spin-coating.

L'étude des films par AFM ne nous a pas permis de détecter des variations significatives d'épaisseur ou de rugosité en fonction de la durée du dépôt dans le spin-coater. Nous avons donc décidé de garder « un temps de dépôt » de 60s.

Une fois l'accélération, la durée et la vitesse de rotation fixées à 2000 rpm/s, 60 s et 4000 rpm respectivement, nous avons étudié l'évolution de l'épaisseur et de la rugosité de la couche de PS en fonction de la concentration des solutions de PS (Figure 10).

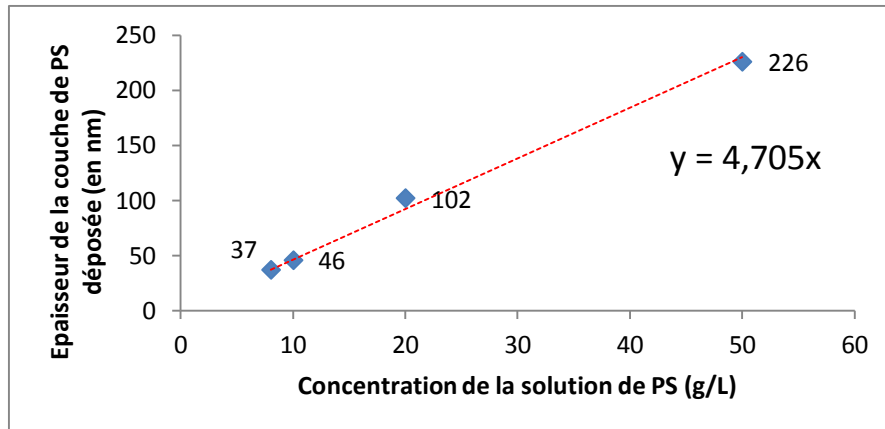


Figure 10 : Etude de la variation de l'épaisseur de PS en fonction de la concentration du PS dans le toluène. Les conditions d'élaboration sont : vitesse de 400 rpm, accélération de 2000 rpm/s et un temps de 60s. L'erreur sur la mesure est estimée à +/- 2 nm.

L'épaisseur de la couche de polystyrène déposée en fonction de la concentration utilisée montre clairement qu'il y a une proportionnalité entre les deux. L'équation liant ces deux paramètres est :

$$y = 4.71 x \text{ (Equation 3.7)}$$

Cela nous permet donc d'obtenir n'importe quelle épaisseur à partir de la concentration donnée en ne changeant aucun paramètre de dépôt. Dans cette étude, nous avons aussi regardé la rugosité des échantillons à différentes concentrations (Figure 11).

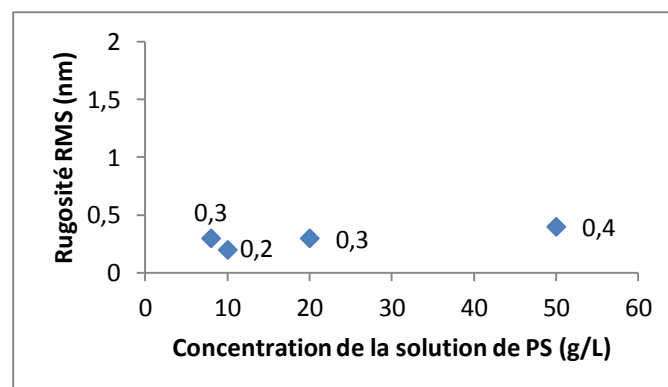


Figure 11 : Etude de la rugosité RMS en fonction de la concentration de PS déposé (précision de 0.1 nm).

On remarque que sur la gamme de 8 g/L à 50 g/L, la concentration n'a pas d'influence sur la rugosité. Les valeurs se situent entre 0.2 nm et 0.4 nm.

En conclusion, l'ensemble de ces études a permis de dégager des paramètres expérimentaux favorisant le dépôt reproductif de films minces de polystyrène de manière homogène, avec une faible rugosité et une épaisseur contrôlée. Pour obtenir l'épaisseur de 40 nm, nous avons donc fixé la vitesse à 4000 rpm, l'accélération à 2000 rpm/s, le temps à 60s et la concentration à 10g/L.

## **1.2 Dépôt d'or.**

Afin de limiter la diffusion de l'or dans le film polymère au moment du dépôt, nous avons choisi d'utiliser l'évaporation thermique pour déposer le film d'or. En effet en évaporation thermique les clusters d'or ont une énergie cinétique plus faible qu'avec la pulvérisation cathodique [12]. L'appareillage d'évaporation thermique ME 300 utilisé est un équipement de la société Plassys (Marolles-en-Hurepoix, France). Cet appareil permet de contrôler le vide à  $10^{-7}$  Torr, la vitesse de dépôt entre 0.0 nm/s et 999,9 nm/s et de contrôler la température de l'échantillon entre -60°C et 300°C (Figure 12).

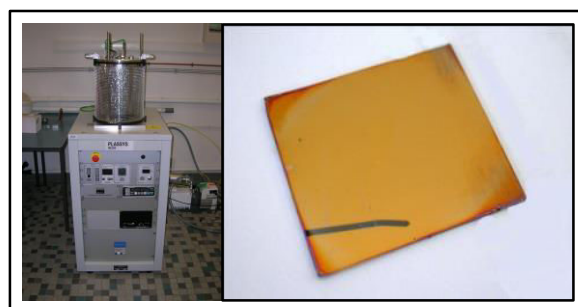


Figure 12 : Plassys ME 300

Le contrôle de l'épaisseur d'or déposé se fait grâce à une microbalance à quartz placée à côté des échantillons. Dans cette étude, nous avons déposé un film d'or (Neyco, 99.99 % de pureté) de 10 nm d'épaisseur sur des échantillons Silicium/PS avec une vitesse de dépôt de 0.1 nm/s. Le contrôle de la température du substrat est obtenu à l'aide d'un thermocouple calibré et d'un contrôleur de paramètres PID. Les PID optimaux ont été déterminés tous les

10°C pour une gamme de -20°C à 220°C. Après le dépôt, les échantillons sont ramenés à température ambiante grâce à une circulation d'azote liquide situé au-dessous du substrat.

Les échantillons étudiés dans le chapitre 2 sur silicium et ceux fait sur Silicium/PS ont été préparés dans les mêmes conditions (placés simultanément dans la chambre de l'évaporation thermique). Une fois le dépôt réalisé, les échantillons obtenus à température ambiante ressemblent à celui présenté sur la figure 12. On peut remarquer une trace sur cet échantillon, laissée par l'attache en tungstène qui maintient l'échantillon contre le support (Figure 13).

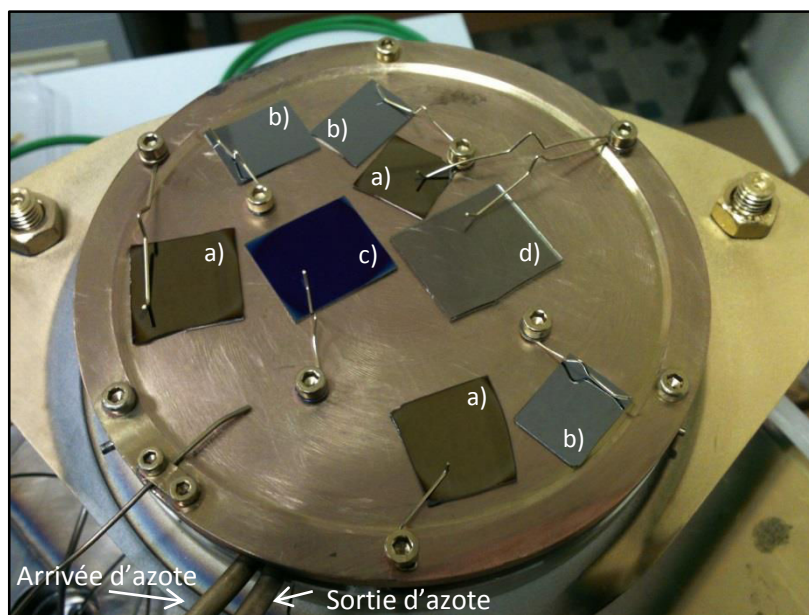


Figure 13 : Image des échantillons (de a) silicium-PS-Or, b) silicium-or, c) silicium-SiO<sub>2</sub>(80nm)-Or, d) Verre-PS-Or) sur leur porte-échantillon du doigt-froid. Les attaches en tungstène tenant les échantillons et laissant une trace dessus sont ici visibles.

## **2 Etudes par AFM de la morphologie de la surface des assemblages PS/Or.**

La figure 14 présente la morphologie de surface des échantillons d'or obtenue par AFM à différentes températures de déposition. Les images AFM ont été réalisées à température ambiante en mode contact intermittent.



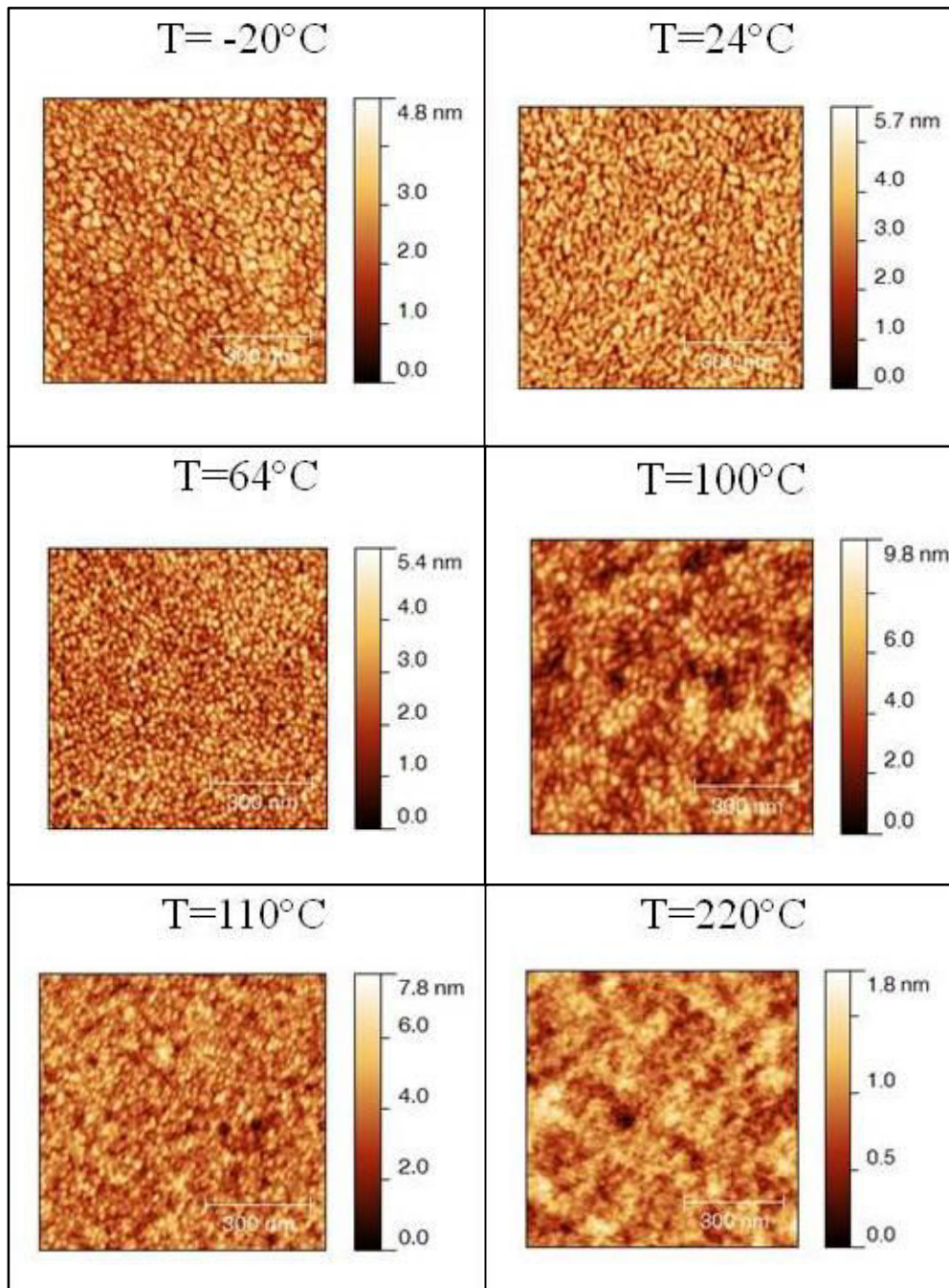


Figure 14 : Images AFM 300\*300 nm de la topographie de surface des échantillons obtenue pour différentes températures de dépôt.

On peut distinguer 3 types de morphologie : pour des températures de dépôt comprise entre -20 °C et 24°C, nous avons une structure de film marbrée (échelle de rugosité entre 4.8 nm et 5.7 nm), entre 24°C et 100°C, on observe des grains d'or ayant une forme plutôt sphérique (échelle de rugosité entre 5.4 nm et 9.8 nm) et à partir d'une température de dépôt de 110°C, la morphologie granulaire disparaît (échelle de rugosité diminuant de 7.8 nm à 1.8 nm) pour laisser place à une surface lisse caractérisée par une rugosité RMS moyenne de 0.3

nm. La structure marbrée est régulièrement observée lors du dépôt par PVD (Physical Vapor Deposition) sur différents substrats comme le verre, le silicium ou le PET (PolyEthylene Terephthalane) [1] à température ambiante. Il est également noté dans cette étude que les films minces de 1 à 10 nm ont une structure en îlots. C'est de plus ce que nous avons noté dans le chapitre 1 : « un dépôt métallique sur semi-conducteur ou matériau isolant conduit à un mode de croissance Stanski-Krastanov ». C'est pour cela que l'on observe pour une épaisseur de 10 nm, à température ambiante, une structure marbrée. Elle est finalement le résultat de petits îlots de surface ayant une faible rugosité. L'augmentation en température conduit aussi à un mode avec des îlots dont la forme change et devient granulaire. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2, l'augmentation de la température induit une augmentation en hauteur des grains d'or. C'est ce que nous retrouvons ici aussi avec pour conséquence, l'augmentation de la rugosité et le passage à une structure granulaire. Cependant, il n'est pas évident dans un premier temps d'expliquer l'absence de grains à de plus hautes températures.

Afin de mieux comprendre l'évolution de la morphologie de surface en fonction de la température et expliquer les changements observés à 24°C et 110°C, nous avons décidé d'appliquer l'analyse par PSDF (Power Spectral Density Function) (Figure 15). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les transitions entre les différentes morphologies de surface peuvent être mises en évidence par des analyses statistiques (Chapitre 2) [13]. La méthode IDF décrite dans le chapitre 2 est particulièrement bien adaptée lorsque les surfaces sont composées de grains. Dans le cas des échantillons Silicium/PS/Or, nous souhaitons nous intéresser aux transitions entre les différentes morphologies. Pour ce type d'analyse, l'étude des courbes PSDF est la plus probante. La figure 15 montre l'évolution de la moyenne circulaire de la PSDF en fonction de la température durant le dépôt d'or.



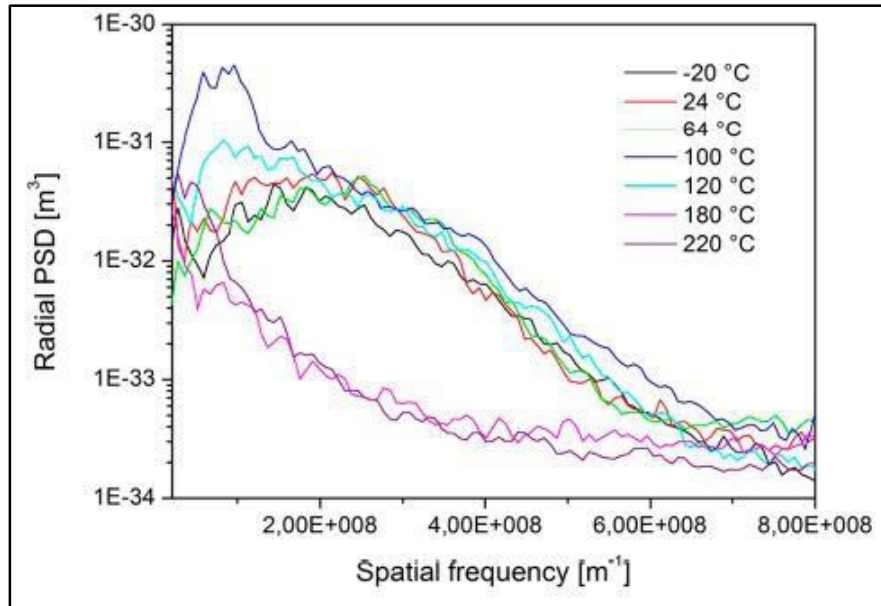


Figure 15 : Moyenne circulaire r-PSDF (2D) en fonction de la température de dépôt d'or sur substrats Si/PS.

Ces courbes montrent clairement des comportements distincts. En effet, pour des températures de dépôt comprises entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $64^{\circ}\text{C}$ , les courbes de la figure 15 sont similaires et caractéristiques de surfaces formées de grains [14]. Pour des températures situées entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $64^{\circ}\text{C}$ , on trouve un maximum local à  $k=0.290\text{ nm}^{-1}$  correspondant à une longueur caractéristique de 30 nm. A partir de  $100^{\circ}\text{C}$ , on voit l'apparition d'un maximum local à  $k=0.08\text{ nm}^{-1}$  qui correspond à une distance de 78 nm. Cette valeur peut être mise en lien avec la distance inter-grains et vérifiée en faisant une coupe suivant une droite et en analysant les données sur une image AFM. A partir de  $120^{\circ}\text{C}$ , le maximum local d'intensité diminue, ce qui indique qu'il y a une perte de la structure périodique sur la surface. Enfin pour des températures de dépôt qui sont au-dessus de  $160^{\circ}\text{C}$ , les courbes sont totalement différentes et suivent une forme d'exponentielle décroissante caractéristique des surfaces affines (sans périodicité particulière) [13]. Par conséquent, on observe trois phases distinctes dans cette évolution.

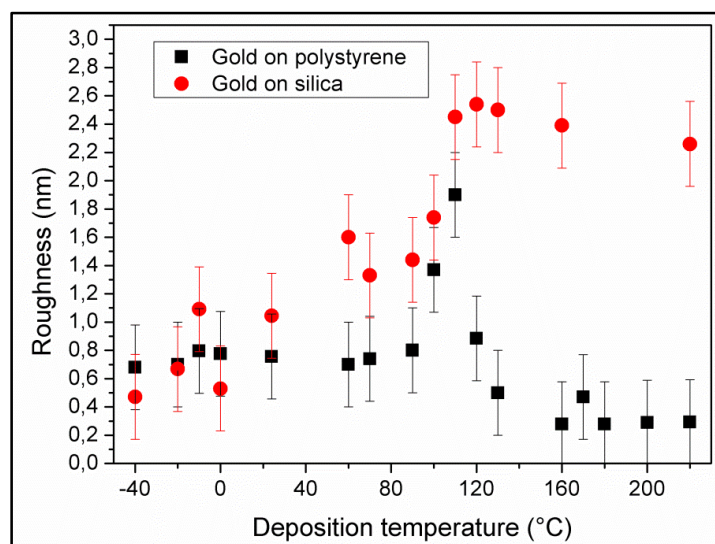


Figure 16 : Rugosité RMS calculée sur des images AFM de  $2 \times 2 \mu\text{m}$  d'une couche mince d'or déposé sur du silicium (points rouges sur la courbe) et de sur du silicium+polystyrène (carrés noirs sur la courbe) à différentes températures [15].

Cette évolution est confirmée par la mesure de la rugosité RMS en fonction de la température de déposition (Figure 16). On voit clairement que le comportement des deux systèmes diffère principalement à partir de  $100^\circ\text{C}$  (Figure 16).

Ce changement de morphologie de surface mis en évidence à partir de températures de  $100^\circ\text{C}$  peut être mis en lien avec les propriétés thermiques du polystyrène et notamment sa température de transition vitreuse (mesurée à  $103^\circ\text{C}$  pour le massif). Bien que la  $T_g$  de film mince polymère puisse être modifiée par des effets de confinement ou d'interfaces [3, 16], dans cette étude le changement se produit à partir de  $100^\circ\text{C}$ .

Pour des températures assez faibles ( $T < T_g$ ) la couche de polymère peut être considérée comme dure et cassante. Pour des températures situées entre  $-40^\circ\text{C}$  et  $0^\circ\text{C}$ , la rugosité de l'or en surface est inférieure à 1 nm sur les deux substrats. Entre 0 et  $90^\circ\text{C}$ , la rugosité de surface varie peu sur le substrat de polystyrène (valeur proche de 0.8 nm) alors qu'elle augmente sur le substrat de silicium. Cela peut s'expliquer par le fait qu'avec l'augmentation de la température, le polymère devient de plus en plus mou ; la pénétration des particules d'or dans le polystyrène est donc favorisée. Sur le substrat de silicium, l'augmentation de la rugosité provient de l'augmentation en hauteur des grains d'or (Chapitre 2)[15]. A une température de  $110^\circ\text{C}$ , on observe un changement de comportement pour la rugosité de surface en fonction des substrats utilisés. Pour le substrat recouvert de polymère, il est attendu qu'à l'approche de cette température de transition vitreuse, la dynamique des chaînes polymères subisse une transition rapide conduisant à un changement drastique des

propriétés mécaniques [17]. Pour  $T > T_g$ , le polymère est plus visqueux, ce qui permet aux clusters d'or de s'enfoncer plus facilement dans le matériau. Au-dessus de cette température, on a une diminution très rapide de la rugosité et la morphologie de surface est très proche de celle du film polystyrène natif (Figure 17). Ce résultat semble indiquer que pour des températures de déposition supérieures à la  $T_g$ , les surfaces des échantillons sont constituées de polymère.

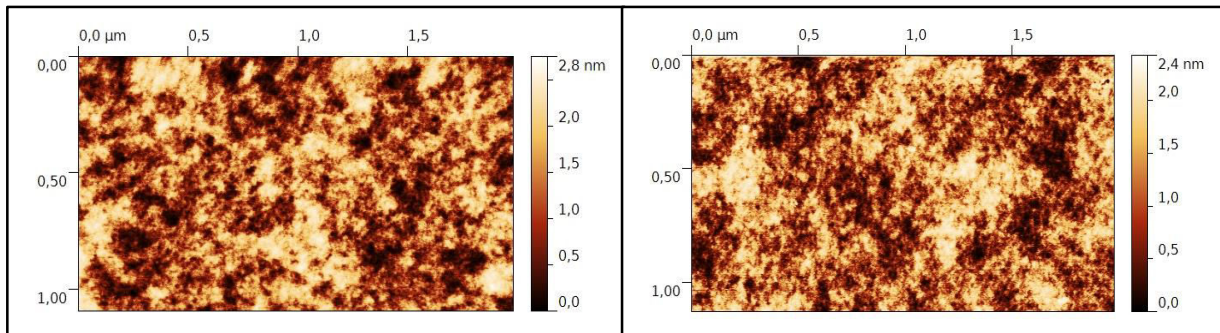


Figure 17 : Images AFM d'une surface a) après dépôt d'or sur du polystyrène à une température de 120°C (rugosité RMS = 0.3 nm), b) d'une couche mince de polystyrène sur silicium (rugosité RMS = 0.3 nm).

Cette hypothèse est en accord avec des études précédentes qui démontrent par microscopie électronique à transmission (TEM) un enfouissement de nanoparticules d'or d'un diamètre de 20 nm dans du polystyrène pour une température de dépôt au-dessus de 130°C [18]. Les mesures effectuées par AFM nous ont permis d'observer les variations de morphologie de la surface des assemblages en fonction de la température du substrat. Pour étudier la modification de la structure interne de l'assemblage nous avons utilisé la réflectivité de rayons X.

### **3 Etude de l'évolution de la structure interne des assemblages par réflectivité de rayons X**

La technique de réflectivité des rayons X consiste à envoyer un faisceau de photons X avec un angle d'incidence faible (typiquement entre 0.1° et moins de 10°) sur une surface puis d'enregistrer la réflexion spéculaire des photons X en fonction de l'angle d'incidence (Figure 18). On peut alors calculer la réflectivité absolue  $R = I(\theta)/I_0$  comme étant le rapport de l'intensité réfléchie sur l'intensité d'incidence. On trace alors la réflectivité R en fonction du

vecteur de transfert  $Q$  qui est fonction de la longueur d'onde et de l'angle  $\theta$  d'analyse, et défini par :

$$Q = 4\pi \sin \theta / \lambda \text{ (Equation 3.8)}$$

La direction et la vitesse de propagation de l'onde incidente sont données par le vecteur d'onde  $\vec{k}_{in}$  alors que le vecteur de diffusion sortant est caractérisé par le vecteur d'onde  $\vec{k}_{Diff}$ . On peut alors définir le vecteur de diffusion ou vecteur de transfert de la manière suivante :

$$\vec{Q} = \vec{k}_{Diff} - \vec{k}_{in} \text{ (Equation 3.9)}$$

Les données ont été récoltées grâce à un instrument Philips X'Pert MPD avec une anti-cathode en cuivre (Cu-K $\alpha$ ) d'une radiation de  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$  à 40 keV et 30 mA.

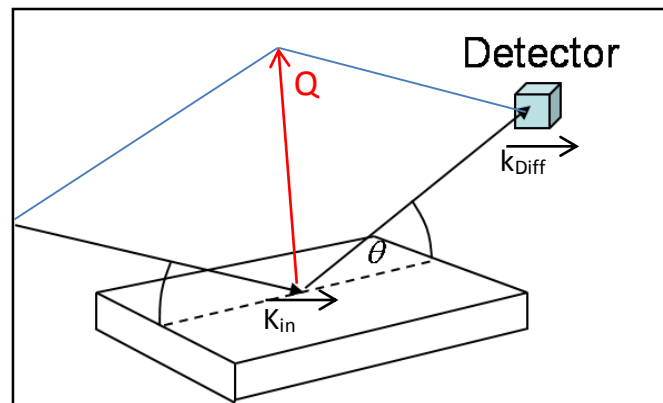


Figure 18 : Schéma de principe de la réflectivité de rayons X.

Dans le cas de couche homogène d'épaisseur finie, les courbes obtenues seront caractérisées par des oscillations créées par les interférences générées par les ondes réfléchies aux interfaces des différentes couches. Ces oscillations (que l'on nomme Franges de Kiessig) ont une période de  $2p_i/d$ , ce qui permet de déterminer « graphiquement » l'épaisseur de la couche (i). L'amplitude des oscillations dépend des contrastes relatifs des densités électroniques des différents matériaux et des rugosités aux interfaces. Dans le cas de multicouches, une superposition des différentes oscillations est attendue.

L'analyse quantitative des courbes a été menée en utilisant une méthode matricielle [19]. La modélisation de chaque courbe se fait en supposant que le système est composé de couches superposées de densités électroniques différentes [20-23]. Chacune des couches est

caractérisée par une densité électronique, une épaisseur, et une rugosité aux interfaces. Pour modéliser les courbes obtenues sur la figure 19, nous avons supposé une couche infinie de silicium avec  $q_c = 0.0316 \text{ \AA}^{-1}$ , une densité électronique de la couche native de silice proche de  $q_c = 0.0302 \text{ \AA}^{-1}$  [20]. Les courbes expérimentales ainsi que les meilleures modélisations obtenues sont présentées sur la figure 19.

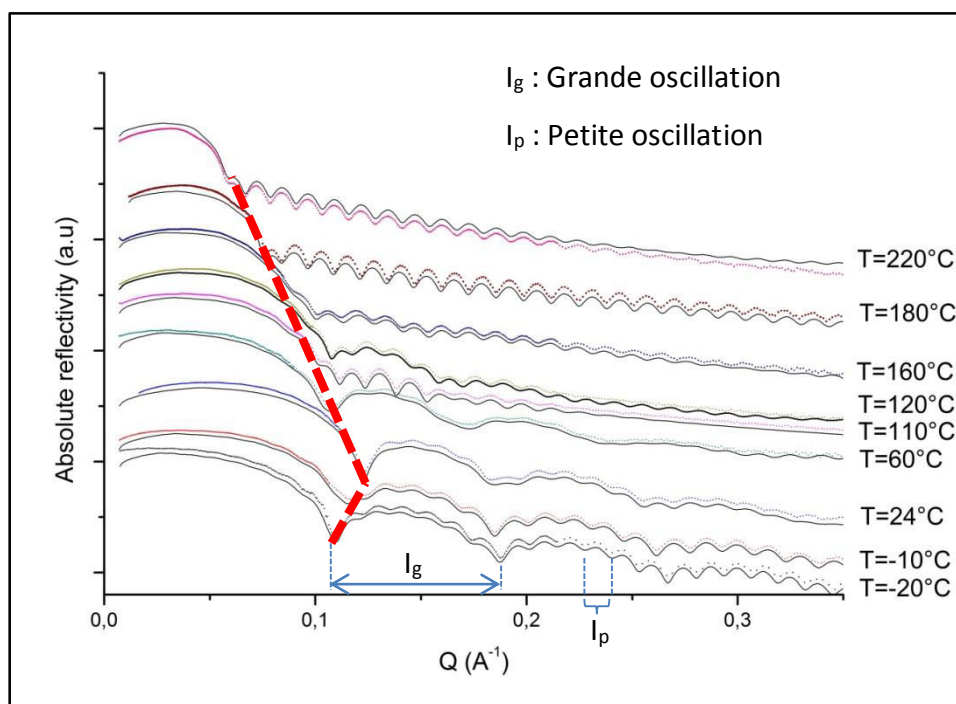


Figure 19 : Courbes de réflectivité de rayons X obtenues (en pointillés) pour différentes températures de déposition sur Si/PS avec les meilleures modélisations (en couleurs) superposées (en traits pleins). Les courbes ont été verticalement déplacées pour une meilleure comparaison.

Pour des échantillons réalisés entre  $-20^\circ\text{C}$  et  $24^\circ\text{C}$ , on observe la présence d'une double structure (deux oscillations à des fréquences différentes). Chaque courbe située dans cette gamme de température présente une oscillation à une petite fréquence qui est caractéristique de la couche de polystyrène (grande épaisseur) et une oscillation avec une fréquence plus importante correspondant à la couche d'or (petite épaisseur). Ainsi sur cette gamme de température, la réflectivité de rayons X indique que le système est constitué de deux matériaux en couche d'épaisseur finie. La valeur du vecteur d'onde de transfert du premier minimum ( $Q_{\min}$ ) est liée à la densité électronique de la couche du film par la formule suivante [20] :

$$\rho = 711 * Q^2 \text{ (Equation 3.10)}$$

Où  $p$  représente la densité électronique et  $Q$  est la valeur du vecteur d'onde du premier minimum.

	Température de -20°C			Température de -10 °C			Température de 24 °C		
	$Q_c$ en $\text{\AA}^{-1}$	Rugosité en $\text{\AA}$	Epaisseur en $\text{\AA}$	$Q_c$ en $\text{\AA}^{-1}$	Rugosité en $\text{\AA}$	Epaisseur en $\text{\AA}$	$Q_c$ en $\text{\AA}^{-1}$	Rugosité en $\text{\AA}$	Epaisseur en $\text{\AA}$
Si	0.0316	1.6	//	0.0316	1.1	//	0.0316	1	//
SiO <sub>2</sub>	0.0302	5	22.7	0.0302	3.7	7.6	0.0307	5.9	27.6
PS	0.0215	5.6	472.1	0.021	5.2	408.3	0.0262	6.5	419.7
Inter.	0.0506	11.1	6.7	0.052	9.9	3.8	0.0614	13.8	11.4
Or	0.062	15.9	60.4	0.0707	15	56.6	0.0794	13.1	52.9
Inter.	//	//	//	//	//	//	//	//	//
Top	0.0409	7.3	6.1	0.0498	7.9	13.8	0.0493	8.3	11.7
	Température de 64°C			Température de 110 °C			Température de 120 °C		
	$Q_c$ en $\text{\AA}^{-1}$	Rugosité en $\text{\AA}$	Epaisseur en $\text{\AA}$	$Q_c$ en $\text{\AA}^{-1}$	Rugosité en $\text{\AA}$	Epaisseur en $\text{\AA}$	$Q_c$ en $\text{\AA}^{-1}$	Rugosité en $\text{\AA}$	Epaisseur en $\text{\AA}$
Si	0.0316	1	//	0.0316	1.1	//	0.0316	1	//
SiO <sub>2</sub>	0.03	6.5	12.8	0.0309	3.2	8.9	0.0307	12.5	2.1
PS	0.0263	6.8	355.7	0.0169	28.9	349.5	0.0204	14.4	386.5
Inter.	0.0547	4.6	9.3	0.0518	15.5	17.1	0.0502	21.7	23.5
Or	0.0613	2.5	46.3	0.0679	33.3	46.2	0.0716	2.8	36.7
Inter.	//	//	//	0.0709	18.9	19.8	0.0708	26.4	6.6
Top	0.0564	9	26	0.0388	12.5	16.7	0.0394	8.5	16
	Température de 160°C			Température de 180 °C			Température de 220 °C		
	$Q_c$ en $\text{\AA}^{-1}$	Rugosité en $\text{\AA}$	Epaisseur en $\text{\AA}$	$Q_c$ en $\text{\AA}^{-1}$	Rugosité en $\text{\AA}$	Epaisseur en $\text{\AA}$	$Q_c$ en $\text{\AA}^{-1}$	Rugosité en $\text{\AA}$	Epaisseur en $\text{\AA}$
Si	0.0316	1	//	0.0316	1	//	0.0316	1.7	//
SiO <sub>2</sub>	0.0301	3.5	10.8	0.0307	6.1	5.3	0.0307	7.8	11.6
PS	0.0275	53.2	334	0.0221	41.7	317.6	0.0249	45.8	342.8
Inter.	0.0576	17.1	12.9	0.0667	33.6	26.2	0.0451	51.3	21
Or	0.0634	16	78.1	0.0674	74.2	89.3	0.049	54.1	64.4
Inter.	0.0527	13.5	24.6	//	//	//	//	//	//
Top	0.0253	4.1	30.2	0.0253	3.3	33.7	0.0251	4.9	49.1

**Tableau 1 : Tableau récapitulatif des paramètres de modélisation des courbes de réflectivité de rayons X fait sur les échantillons à différentes températures. Les paramètres sont le  $Q_c$  critique, la rugosité en  $\text{\AA}$  ainsi que l'épaisseur en  $\text{\AA}$ . Chaque échantillon est modélisé par plusieurs couches dont la couche de silicium (Si), la couche native de SiO<sub>2</sub>, la couche de polystyrène (PS), deux interfaces possibles (Inter.), une couche d'or (Or) et une couche supérieure (Top).**

Le tableau 1 reprend tous les paramètres et les valeurs des modélisations ayant permis d'obtenir les courbes de réflectivité de rayons X de la figure 19.

En regardant les courbes de réflectivité de rayons X (Figure 19), on voit clairement une augmentation du  $Q_c$  de l'or entre -20°C et 24°C avant de diminuer à partir de 60°C (pointillés rouge sur le graphique). En utilisant l'équation 6 et le tableau 1, il est alors possible de calculer la densité électronique observée en fonction de l'épaisseur des échantillons en partant du silicium et en arrivant à la couche supérieure (Figure 20).



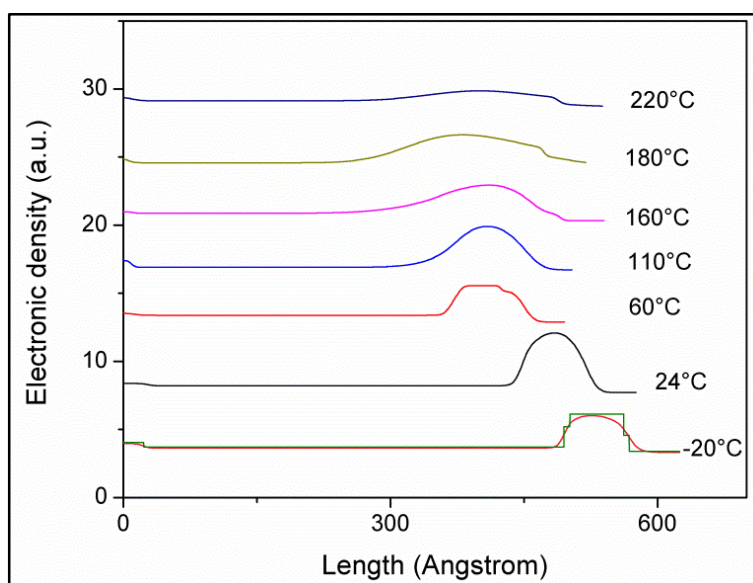


Figure 20 : Profil de la densité électronique des couches en fonction de l'épaisseur à partir des données expérimentales modélisées en fonction de la température. Les courbes ont été décalée pour une meilleure comparaison.

Les données de la modélisation de la densité électronique (Figure 20) montrent une augmentation entre -20°C et 24°C ce qui concorde avec le décalage du  $Q_{\text{critique}}$  de l'or que l'on observe sur la figure 19. D'après le tableau 1, dans cette gamme de température, le  $Q_c$  de la couche d'or évolue de  $0.062 \text{ Å}^{-1}$  (correspondant à une densité électronique de  $2.7 \text{ e-}/\text{Å}^3$ ) à la valeur attendue pour le matériau massif de  $Q_c = 0.079 \text{ Å}^{-1}$  ( $4.4 \text{ e-}/\text{Å}^3$ ). Ce résultat montre qu'à basse température (<24°C), le film d'or déposé n'est pas dense. Cette remarque est motivée par le fait que si l'on s'intéresse à la densité électronique de la dernière couche en contact avec l'air (couche Top dans le tableau 1), la modélisation des données à 24°C nous donne une valeur calculée de densité électronique de  $1.7 \text{ e-}/\text{Å}^3$  soit approximativement un  $Q_c$  de  $0.049 \text{ Å}^{-1}$ . Or en étudiant les images AFM sur ce même échantillon, nous avons pu déterminer que la surface occupée par la couche d'or du dessus représente 62% de la surface totale. Si l'on souhaite alors estimer la densité électronique moyenne de la couche en surface, il nous suffit de faire  $711 \cdot (62 \% \cdot Q_{\text{massique Au}})^2 = 1.706 \text{ e-}/\text{Å}^3$ . Cette valeur de la densité électronique de la dernière couche est donc très proche de celle trouvée par les rayons X ( $1.7 \text{ e-}/\text{Å}^3$ ), ce qui valide les données trouvées. Cela nous permet donc de confirmer que pour de faibles températures (<24°C), l'assemblage est composé d'une couche d'or supérieure de 1 à 2 nm qui n'est pas parfaitement dense (62 % de remplissage au maximum).

La modélisation nous donne en plus pour ces basses températures une structure stratifiée avec une couche de polystyrène complète d'une épaisseur de 40 à 48 nm, suivi d'une interface

avec une densité électronique comprise entre 1.8 et 2.7 e-/Å<sup>3</sup> d'une épaisseur de 0.2 à 2 nm, puis une couche d'or plus dense dont la densité est comprise entre 2.8 et 4.4 e-/Å<sup>3</sup> et enfin la couche supérieure que nous avons déjà décrite. Les valeurs trouvées par rayons x pour un dépôt à 24°C nous permettent d'évaluer la pénétration de nanoparticules d'or dans le polystyrène durant le dépôt de l'ordre de grandeur de 2 nm (épaisseur de l'interface). Cette épaisseur étant plus basse pour des températures plus faibles, il sera alors intéressant de voir l'impact que cela aura sur l'adhésion de la couche d'or, ce qui sera étudié dans le chapitre suivant.

Pour des températures allant de 24°C à 64°C, on observe sur la figure 20 une diminution de la densité électronique de la couche d'or de 4.4 e-/Å<sup>3</sup> à 2.6 e-/Å<sup>3</sup> et un déplacement du premier minimum de 0.018 Å<sup>-1</sup> (Figure 19). On peut aussi noter que pour cette gamme de températures (Figure 19) les amplitudes des oscillations liées à la couche de polystyrène sont moins prononcées par rapport aux températures plus faibles ce qui révèle une modification structurale dans l'assemblage métal/polymère. Les résultats de la modélisation montre une légère augmentation de la densité électronique de la couche en surface (de 1.73 e-/Å<sup>3</sup> à 2.26 e-/Å<sup>3</sup>) et en même temps une diminution de la couche de polystyrène de 44 nm à 24°C à 35 nm à 64°C. Avec ces observations, on peut supposer qu'avec l'augmentation de la température de déposition la couche d'or est moins compacte et que le vide laissé par les joints de grains est alors rempli par le polystyrène. Cette supposition est en accord avec des travaux récents qui montrent que le commencement de l'enfoncement de nanoparticules d'or dans du polystyrène pouvait commencer à partir d'une température de 35°C. En effet, en utilisant des couches de polystyrène de 100 nm (pour ignorer l'effet du substrat sur le polystyrène) et en déposant des nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre en surface, il est alors possible d'effectuer des images AFM (5\*5µm) de la morphologie de surface et de comparer la hauteur initiale des grains (20 nm) avec la hauteur des grains quand l'échantillon est chauffé (entre T<sub>g</sub>-83K et T<sub>g</sub>+8K). A partir de 35°C, une différence de hauteur est visible témoignant de l'enfoncement progressif des nanoparticules d'or dans le polymère. Plus la température est élevée, plus l'enfouissement est rapide [24]. En se plaçant dans des conditions proches de la T<sub>g</sub>, la mobilité des chaînes est accrue sur une épaisseur ne dépassant pas 10 nm.

Au-dessus de la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) du polystyrène massique (T<sub>g</sub> à 103°C), des changements significatifs sont observés sur les courbes de réflectivité de rayons X



(Figure 19). En effet à partir d'une température de 110°C, les oscillations caractéristiques de la couche d'or (grande fréquence) disparaissent progressivement pour laisser place à une seule oscillation, signe de la perte de la stratification en couche homogène d'épaisseur finie. Pour illustrer ce propos, les rugosités à l'interface du polystyrène et de l'or, données par la modélisation (Tableau 1) montrent une augmentation significative passant de 1 nm à plus de 5 nm entre 110°C et 220°C. Conjugué à cette forte augmentation de la rugosité, à 220°C, on voit aussi que la densité de la couche d'or et celle de l'interface entre le polymère et l'or diminue fortement ( $0.049 \text{ \AA}^{-1}$  ( $1.71 \text{ e-/\AA}^3$ ) et  $0.0451 \text{ \AA}^{-1}$  ( $1.45 \text{ e-/\AA}^3$ ) respectivement). On voit donc que ces deux couches ont une densité électronique très faible par rapport à la valeur attendue de l'or (38 % d'écart), ce qui montre une couche non plus stratifiée, mais ressemblant à un mélange de polymère et d'or avec une densité électronique moyenne. De plus, un élargissement de la zone de mélange métal/polymère est aussi très clairement montré par la densité électronique (figure 20) au-dessus de 110°C avec un pic beaucoup plus élargi qu'à basse température et décalé vers la gauche. Cela montre qu'une couche de densité plus forte que le PS se déplace dans l'échantillon, occupant plus d'espace que la couche d'or déposée à plus faible température.

L'analyse de la densité électronique de la couche supérieure (couche Top du Tableau 1) de l'échantillon fait à haute température ( $> 160^\circ\text{C}$ ) montre également une densité électronique de  $0.44 \text{ e-/\AA}^3$  ( $0.025 \text{ \AA}^{-1}$ ) qui est très proche de celle de la modélisation de la couche de polystyrène (en moyenne  $0.024 \text{ \AA}^{-1}$  soit  $0.41 \text{ e-/\AA}^3$ ). Pour résumer, à haute température, nous avons donc la présence dans le matériau d'une couche composée d'un mélange d'or et de PS ainsi qu'une couche de polystyrène en surface, preuve de l'enfoncement de la couche d'or dans le polymère.

Ce résultat est cohérent avec les résultats de Paeng et al, qui en utilisant des mesures d'anisotropie sur des films mince de polymère ( $<150 \text{ nm}$ ) avec des rampes en température et en déposant des particules fluorescentes, montrent une mobilité accrue sur 7 nm des chaînes de polystyrène par enfoncement des particules quand la température est proche de la température de transition vitreuse [25].

Deshmukh et al. ont utilisé des films de polystyrène d'une épaisseur comprise entre 500-700 nm, recouverts de nanoparticules de 20 nm (grâce à un métalliseur). Une fois les films chauffés à des températures proches de la  $T_g$ , les images de TEM effectuées montrent que les nanoparticules sont rapidement recouvertes par une couche de polymère d'environ 1.5 nm

[18]. Cela est concordant avec la modélisation de notre échantillon faite à 110°C (proche de la  $T_g$ ) qui montre que la couche supérieure ayant une densité électronique ( $0.82 \text{ e-}/\text{\AA}^3$ ) un peu plus élevée que celle du polymère mais très inférieure à celle de l'or, fait 1.7 nm. Cette étude rapporte aussi que la profondeur de pénétration est inversement proportionnelle à la viscosité du polymère. Puisque la viscosité du polymère décroît avec l'augmentation de la température [26], on peut donc déduire que la pénétration des nanoparticules d'or doit augmenter avec des températures plus élevées [27]. Ce phénomène est confirmé par l'analyse des courbes de réflectivité X entre 110°C et 220°C où l'on note une diminution de la densité électronique de  $0.82 \text{ e-}/\text{\AA}^3$  ( $0.034 \text{ \AA}^{-1}$ ) à  $0.44 \text{ e-}/\text{\AA}^3$  ( $0.025 \text{ \AA}^{-1}$ ). Cette diminution de la densité électronique est en plus accompagnée d'une augmentation de l'épaisseur de la couche supérieure (de 1.6 nm à 110°C à 4.9 nm à 220°C). Pour résumer, plus la température augmente, plus la couche supérieure se rapproche d'une couche de polystyrène dont l'épaisseur augmente.

Avec la pénétration des grains d'or dans le polymère et la disparition de la structure en bicouche vers un système composite, la question de la transformation de la structure se pose clairement.

Afin de confirmer la pénétration de l'or dans le polystyrène à haute température et étudier la structure des grains d'or lorsqu'ils sont enfouis, nous avons préparé des substrats épais de polystyrène de même rugosité que les assemblages préparés sur silicium et nous avons déposé de l'or suivant le même protocole. Les substrats de polystyrène ont été découpés dans une boîte de Pétri, préalablement nettoyée au soxhlet. Pour obtenir des rugosités de l'ordre de 0.3 nm, nous avons déposé un film mince de PS à 10 g/L, trois fois de suite.

La préparation des échantillons a nécessité un amincissement mécanique par microtomie. Cette technique permet d'obtenir un ruban de copeaux d'échantillon très minces d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres. La découpe de l'échantillon est faite grâce au tranchant d'un couteau en diamant. Un premier couteau amincit l'échantillon et un deuxième fait une découpe précise de fines lamelles. Les lamelles ainsi faites sont récoltées dans un récipient avec de l'eau ultra-pure. Une grille placée en-dessous des échantillons est ensuite remontée, les piégeant et permettant alors une analyse en TEM.

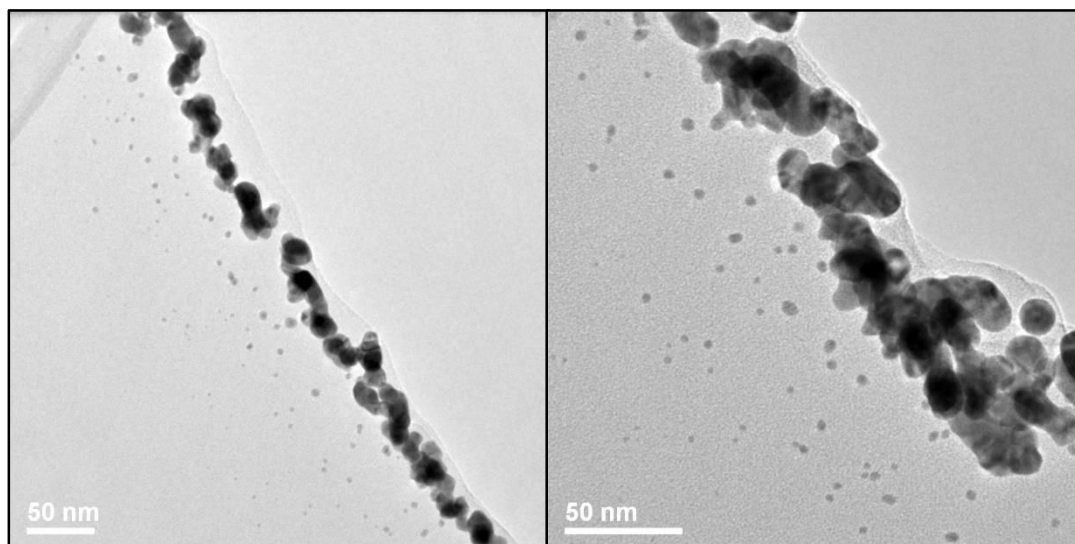


Figure 21 : Images en TEM d'un échantillon de PS massif avec un dépôt d'or de 10 nm à 150°C.

Les images obtenues (Figure 21) par TEM (IMN, Nantes) sur des échantillons élaborés à 150°C montrent une couche d'environ 10 nm d'épaisseur formée de nanoclusters d'or. On peut également observer une couche de polystyrène d'environ 7 nm qui recouvre ces nanoclusters et une diffusion de nanoparticules bien plus petites (inférieures à 5 nm) jusqu'à une profondeur de 100 nm dans la couche de polystyrène. Ces images confirment nos résultats et nos hypothèses de pénétration de l'or dans le matériau polymère lors du dépôt à haute température ainsi que la présence d'une couche de polystyrène à la surface de l'assemblage.

En conclusion, en combinant les analyses des courbes de réflectivité de rayons X associées aux résultats AFM et TEM, nous pouvons schématiser (Figure 22) l'évolution de la structure interne des assemblages or/polymère en fonction de la température de dépôt d'or.

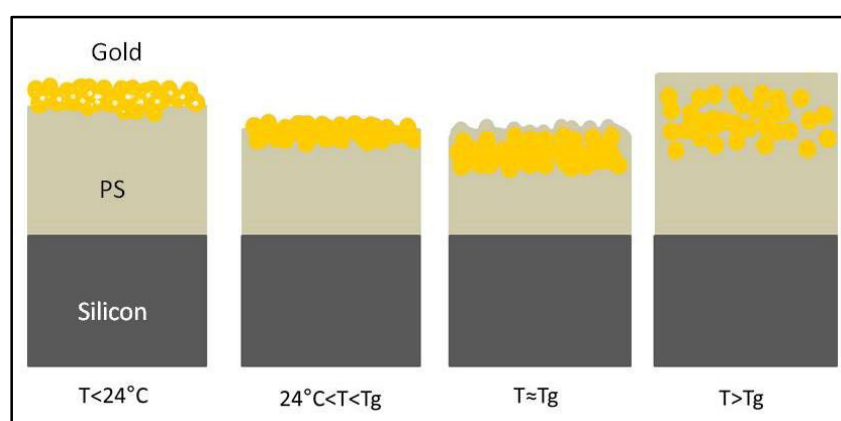


Figure 22 : Représentation schématique de l'évolution de l'assemblage hybride or/polymère en fonction de la température de dépôt.

Pour  $T_d < 24^\circ\text{C}$ , le film de polymère est rigide et la pénétration de l'or durant le dépôt est faible. On obtient donc un assemblage stratifié de couches homogènes d'épaisseurs bien définies.

Pour des températures comprises entre  $24^\circ\text{C}$  et la température de transition vitreuse, l'élévation de température conduit à un ramollissement du matériau provoquant ainsi une légère pénétration des grains d'or.

C'est lorsque la température se rapproche de la  $T_g$  que l'on dénote un changement significatif dans les propriétés mécaniques du film polymère permettant d'aboutir à une diffusion de l'or dans le polymère. L'organisation de la couche dans le film est alors modifiée tout comme la rugosité du film.

## **4 Conclusion**

En conclusion, dans ce chapitre, nous avons démontré la forte influence des propriétés thermiques du polymère sur la structure de l'assemblage nanométrique polymère/or. Nous avons ainsi démontré que la rugosité est caractérisée par un pic quand la température de dépôt se rapproche de celle de la température de transition vitreuse du polystyrène. La combinaison de la réflectivité de rayons x associée avec la microscopie à force atomique nous a permis de révéler la modification structurale en fonction de la température. Cette structure est donc clairement très complexe passant d'une structure stratifiée à une structure plus complexe avec un mélange des couches dû à l'enfoncement de la couche d'or dans le polystyrène avec l'augmentation de la température. L'apparition de polystyrène en surface ainsi que les images de TEM effectuées, montrent clairement cette modification. Ce travail présenté dans ce chapitre a donné lieu à une publication dans *Langmuir* en 2012. Au vue de ces résultats, montrant un changement structural, nous allons nous intéresser à l'impact de ce changement sur les propriétés physiques.

1. Siegel, J., et al., *Structural, electrical and optical studies of gold nanostructures formed by Ar plasma-assisted sputtering*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2012. **272**(0): p. 193-197.
2. Chaloupka, A., et al., *Influence of substrate on properties of gold nanolayers*. Materials Letters, 2010. **64**(11): p. 1316-1318.
3. Rosenthal, L., et al., *Diffusion and Growth of Metal Clusters in Nanocomposites: A Kinetic Monte Carlo Study*. Contributions to Plasma Physics, 2011. **51**(10): p. 971-980.
4. Ruffino, F., et al., *Atomic force microscopy investigation of the kinetic growth mechanisms of sputtered nanostructured Au film on mica: towards a nanoscale morphology control*. Nanoscale Research Letters, 2011. **6**(1): p. 1-13.
5. Bechtolsheim, C., V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, *Influence of thermal treatment on the morphology and adhesion of gold films on trimethylcyclohexane-polycarbonate*. Applied Surface Science, 1999. **151**(1-2): p. 119-128.
6. Nan, L., D. Allan, and L. Gang-yu, *In situ STM study of thermal annealing of Au thin films: An investigation on decay of nanometer Au clusters and 2D islands*. Acta Physica Sinica (Overseas Edition), 1997. **6**(7): p. 531.
7. Hall, D.B., P. Underhill, and J.M. Torkelson, *Spin coating of thin and ultrathin polymer films*. Polymer Engineering & Science, 1998. **38**(12): p. 2039-2045.
8. Han, Y., et al., *Surface activation of thin silicon oxides by wet cleaning and silanization*. Thin Solid Films, 2006. **510**(1-2): p. 175-180.
9. Kanaya, T., et al., *Annealing effects on thickness of polystyrene thin films as studied by neutron reflectivity*. Polymer, 2003. **44**(14): p. 3769-3773.
10. Spangler, L.L., J.M. Torkelson, and J.S. Royal, *Influence of solvent and molecular weight on thickness and surface topography of spin-coated polymer films*. Polymer Engineering & Science, 1990. **30**(11): p. 644-653.
11. Walsh, C.B. and E.I. Franses, *Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions*. Thin Solid Films, 2003. **429**(1-2): p. 71-76.
12. Chopra, K.L., *Growth of Sputtered vs Evaporated Metal Films*. Journal of Applied Physics, 1966. **37**(9): p. 3405-3410.
13. Zhao, Y.P., G.C. Wang, and T.M. Lu, *Characterization of Amorphous and Crystalline Rough Surface: Principles and Applications*. Academic Press: London, 2001. **37**.
14. Pelliccione, M., et al., *Mound formation in surface growth under shadowing*. Physical Review B, 2006. **74**(12): p. 125420.
15. Siniscalco, D., et al., *Statistical Analysis of Mounded Surfaces: Application to the Evolution of Ultrathin Gold Film Morphology with Deposition Temperature*. Langmuir, 2012. **29**(2): p. 717-726.
16. Sharp, K.G., et al., *Effect of Stamp Deformation on the Quality of Microcontact Printing: Theory and Experiment*. Langmuir, 2004. **20**(15): p. 6430-6438.
17. Fakhraai, Z. and J.A. Forrest, *Measuring the Surface Dynamics of Glassy Polymers*. Science, 2008. **319**(5863): p. 600-604.
18. Deshmukh, R.D. and R.J. Composto, *Direct Observation of Nanoparticle Embedding into the Surface of a Polymer Melt*. Langmuir, 2007. **23**(26): p. 13169-13173.
19. Baptiste, A., et al., *X-ray, Micro-Raman, and Infrared Spectroscopy Structural Characterization of Self-Assembled Multilayer Silane Films with Variable Numbers of Stacked Layers*. Langmuir, 2002. **18**(10): p. 3916-3922.
20. Gibaud, A., *Specular Reflectivity from Smooth and Rough Surfaces*, in *X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*. 1999, Springer Berlin Heidelberg. p. 87-120.
21. Delorme, N., et al., *Azobenzene-Containing Monolayer with Photoswitchable Wettability*. Langmuir, 2005. **21**(26): p. 12278-12282.
22. Bardeau, J.F., et al., *X-ray reflectivity study of acid-base post-synthesis treatments of mesoporous thin films templated by P123*. Thin Solid Films, 2006. **495**(1-2): p. 191-196.

23. Henderson, M.J., et al., *An X-ray reflectivity study of evaporation-induced self-assembled titania-based films*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(25): p. 2478-2484.
24. Qi, D., M. Ilton, and J.A. Forrest, *Measuring surface and bulk relaxation in glassy polymers*. The European Physical Journal E, 2011. **34**(6): p. 1-7.
25. Paeng, K., R. Richert, and M.D. Ediger, *Molecular mobility in supported thin films of polystyrene, poly(methyl methacrylate), and poly(2-vinyl pyridine) probed by dye reorientation*. Soft Matter, 2012. **8**(3): p. 819-826.
26. Kim, S.H., F. Teymour, and J.A. Debling, *A unifying approach for melt rheology of linear polystyrene*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **103**(4): p. 2597-2607.
27. Grabowski, C.A., B. Adhikary, and A. Mukhopadhyay, *Dynamics of gold nanoparticles in a polymer melt*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(2): p. -.

## Chapitre 4

---

Etudes de l'évolution des propriétés physiques des assemblages hybrides métal/polymère en fonction de leur structure interne.

---



L'étude des transitions structurales sur les assemblages nanométriques hybrides métal/polymère que nous avons menée dans le chapitre 3 nous a permis de comprendre les changements induits par l'augmentation de la température dans un tel système. Nous avons clairement mis en avant que les propriétés thermiques du polystyrène jouaient un rôle prépondérant et induisaient des variations sur la morphologie de surface que nous avons notées grâce à la microscopie à force atomique. En fonction de l'augmentation de la température, nous sommes en effet passés d'un système en couches stratifiées entre -20°C et 24°C à un système entre 24°C et 64°C où la couche d'or et de polymère commence à se mélanger et par conséquent avec une structure moins bien définie. A 110°C, nous avons un pic dans la rugosité RMS avant d'observer une baisse brutale de celle-ci avec l'augmentation de la température. Les études ont alors montré que la couche d'or était complètement enfoncée et que le polystyrène se trouvait en surface. Le système est alors vu par réflectivité de rayons x comme un « mélange d'or et de polymère ».

Le chapitre 1 et l'état de l'art que nous avons fait, nous ont permis de comprendre que les propriétés physiques des matériaux étaient pilotées par la structure de celui-ci. C'est pour cela que nous allons étudier les propriétés physiques de nos échantillons dans ce chapitre pour voir si les changements de structure que nous avons observés ont un impact sur les propriétés de nos matériaux. Pour cela, nous nous intéresserons aux propriétés électriques de surface de nos échantillons, ainsi qu'aux problèmes d'adhésion de la couche d'or sur le substrat. Nous regarderons ensuite les propriétés optiques et plus particulièrement l'effet SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) et nous terminerons par les propriétés thermiques.

## **1 Etude des propriétés électriques grâce à l'AFM**

Les propriétés électriques des assemblages or/polymère sont fondamentales pour les applications du type capteur ou électronique flexible. Afin d'étudier l'influence de la structure interne des assemblages sur leurs propriétés électriques nous avons mesuré la conductivité électrique de surface en utilisant l'AFM couplé avec un module Résiscope (Figure 1). Cet appareil permet d'appliquer des tensions de +/- 10V et peut mesurer des résistances comprises entre  $10^2$  et  $10^{12} \Omega$  en mode contact.

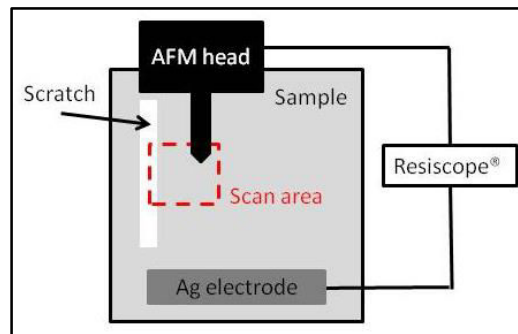


Figure 1 : Représentation schématique d'une mesure de résistance de surface grâce au module Résiscope.

La mesure consiste à appliquer une différence de potentiel entre la pointe AFM et l'échantillon et à mesurer l'intensité électrique point par point pendant que l'image AFM en mode contact est réalisée. En utilisant la loi d'Ohm, on peut obtenir une image correspondant à la cartographie des résistances électriques de surface. Afin d'assurer un contact entre l'électrode et l'échantillon, une ligne de laque d'argent a été utilisée (Figure 1). Une pointe conductrice (Nanosensors CDT FMR 10) avec une résistance mesurée à  $10^4 \Omega$  a été utilisée pour ces expériences et la force entre la pointe et l'électrode est choisie pour être suffisamment importante de manière à conserver une surface de contact pointe/substrat constante mais pas trop importante afin de ne pas détériorer l'échantillon [1]. Pour réaliser nos mesures, nous avons réalisé une rayure avec une pointe fine sur nos échantillons afin d'avoir pour référence le substrat de silicium pour lequel, dans notre configuration, aucun courant électrique ne doit être mesuré (sauf si des chemins de conduction apparaissent à travers toute l'épaisseur de l'assemblage). Les mesures ainsi effectuées permettent alors de connaître la résistance sur l'échantillon et de distinguer des zones conductrices ou isolantes.

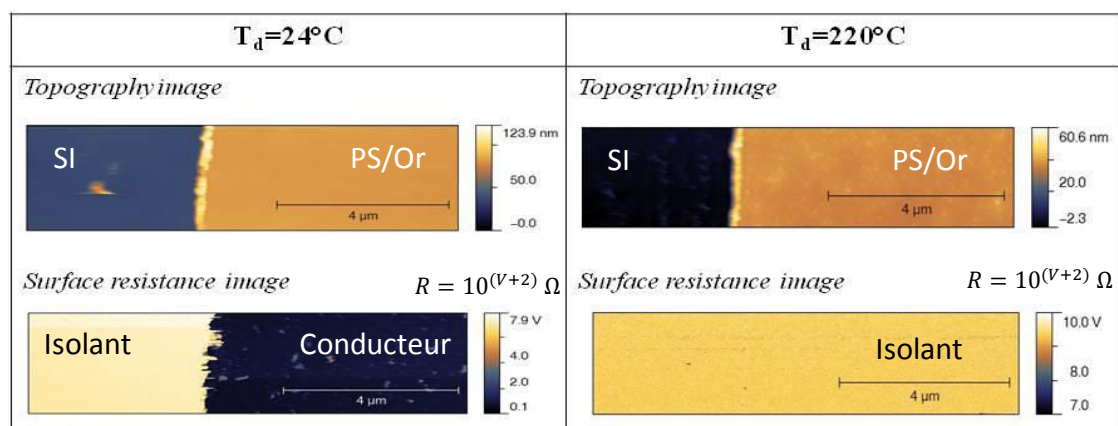


Figure 2 : Images AFM de la topographie de surface au niveau du scratch et images de la résistance électrique associée pour des températures de dépôt de  $24^\circ\text{C}$  et  $220^\circ\text{C}$  [2].

La figure 2 montre des images AFM de topographie effectuées près du scratch fait sur la surface de l'échantillon et la cartographie de la résistance de surface associée à cette même zone. L'échelle en Z doit être modifiée pour être rapportée à une résistance de surface en utilisant la formule :  $R = 10^{(V+2)} \Omega$ , où V désigne la valeur du courant sur l'image. Ainsi, sur la figure 2, les zones claires en topographie correspondent aux régions de fortes épaisseurs (le film de polystyrène et d'or) et en cartographie, ces régions claires indiquent des zones isolantes. Comme on peut le voir sur les images de topographie, le substrat de silicium est associé à une zone foncée à cause de sa plus faible hauteur comparée à la zone claire qui représente le film de PS/Or. La zone de silicium est aussi celle qui a la plus forte résistance à 24°C, comme le montre la cartographie associée de l'échantillon. En effet, avec la différence de potentiel appliquée, on trouve une résistance qui est donc pratiquement infinie. La partie qui contient l'or est par contre faiblement résistante (très conductrice) avec une résistance de  $R=2.5 \text{ k}\Omega$ . Cette valeur de résistance électrique est peut-être surestimée par rapport à la réalité mais il n'est pas possible d'avoir accès à la valeur réelle car elle est située dans les limites de l'appareil (dans l'ordre de grandeur de la résistance de la pointe).

Pour l'échantillon à 220°C, la résistance trouvée sur la zone de l'assemblage est identique à celle mesurée sur le silicium :  $R=2^{12} \Omega$ . Cette valeur peut être plus grande dans la réalité mais nous sommes cette fois dans les limites hautes de détection de l'appareil. Cette mesure confirme donc la modification des propriétés de conduction électrique entre l'échantillon préparé à 24°C et celui préparé à 220°C. Ce résultat n'est pas surprenant si on le met en regard de l'évolution de la structure de l'assemblage étudiée dans le chapitre précédent. En effet, à 24°C, la surface de l'assemblage est constituée d'un film d'or homogène et donc bon conducteur électrique mais à 220°C, on a vu que la surface du film était constituée de polymère qui empêche donc la propagation du courant en surface de l'assemblage. La relation entre la structure interne et les propriétés de conduction surfacique de l'assemblage est encore plus claire lorsqu'on mesure la résistance électrique de surface des assemblages PS/Or en fonction de la température du substrat (Figure 3). Pour obtenir cette courbe, nous avons imagé grâce à l'AFM sur la rayure des échantillons dont le dépôt d'or a été fait à différentes températures (entre -20°C et 220°C). La mesure se fait à température ambiante et les valeurs extraites correspondent à la valeur de la résistance électrique de la couche d'or.

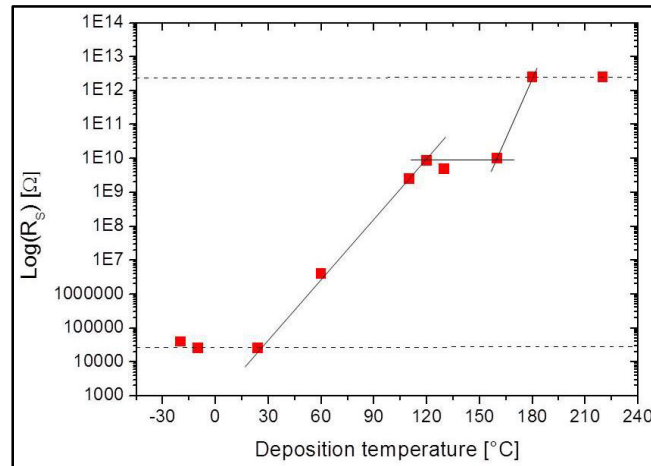


Figure 3 : Résistance de surface (en échelle logarithmique) en fonction de la température de dépôt. Les points en pointillés indiquent les valeurs limites possibles détectables pas l'appareil [2].

Sur cette courbe, on peut noter quatre régimes bien distincts. Pour de faibles température ( $<24^{\circ}\text{C}$ ), une grande conductivité est notée sur la surface des échantillons. Cette observation peut être mise en lien avec la grande conductivité de l'or et la structure en couche homogène d'épaisseur finie or/polymère que nous avons décrite précédemment. Pour des films minces métalliques, la conductivité électrique se fait par les joints de grains [3]. Cela concorde avec l'étude faite par Yajadda et al. [4] qui travaillaient sur 8 nm d'or déposé par pulvérisation cathodique sur silicium et qui se sont intéressés à l'effet de la température entre 2K et 300K pour étudier les résistances présentes dans le films. En utilisant un système de mesures des propriétés physiques (PPMS, de chez Quantum Design), la résistance des films de 8 nm a une valeur initiale de résistance mesurée inférieure à 70 kΩ à 0K, puis diminue pour atteindre un minima à température ambiante et augmente ensuite avec l'élévation de température. La morphologie de surface change, passant d'un film discontinu à faible température à un film continu avec des îlots ayant coalescés en augmentant la température. La résistance à faible température est due à la barrière de l'effet tunnel qu'il faut franchir ou à une barrière coulombienne. Dans le cas d'un couplage d'îlots important (donc à haute température), la résistance est alors coulombienne.

Le second régime se caractérise par une augmentation linéaire (en échelle logarithmique) de la résistance, pour des dépôts effectués entre  $24^{\circ}\text{C}$  et  $110^{\circ}\text{C}$  avec une pente de  $57.5 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ . De précédentes études se sont intéressées à la résistance électrique de films métalliques en fonction de la température. Sun et al. [5] qui travaillaient sur des films de différentes épaisseurs d'or (de 3.2 nm à 97.8 nm) déposés sur silicium ont étudié l'impact de

la morphologie de surface sur la résistance et ont montré en faisant des mesures quatre pointes (recuit in situ entre 80K et 300K) que le coefficient de résistance (TCR défini par :  $\alpha = d(\ln R)/dT$  où  $R$  est la résistance et  $T$  la température) augmentait de  $2.2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  pour une épaisseur de 3.2 nm à  $8.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  pour 97.8 nm. Ils ont donc observé une augmentation linéaire de la résistance de surface dans un graphique  $\log(R_s) = f(\log(T))$ . La pente extraite est alors associée au TCR (Temperature Coefficient of Resistance). Le signe de la pente peut alors être utilisé pour caractériser la nature du mode de conduction dans les films. Ici, contrairement à ces travaux, les mesures de la résistance sont faites après le dépôt du film d'or et à température ambiante. La pente que nous obtenons dans notre graphique ne peut donc pas être associée au TCR. Puisqu'aucune évolution n'a été notée sur la rugosité de surface pour les échantillons faits entre  $-20^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$ , une explication possible, au vu des résultats de l'étude de la structure interne de l'assemblage, pourrait être le remplissage progressif des joints de grains de la couche d'or par le polymère. Ce remplissage progressif ayant pour conséquence d'augmenter progressivement la distance entre les grains et donc de supprimer des chemins de conduction.

Dans le troisième régime, entre  $100^\circ\text{C}$  et  $160^\circ\text{C}$ , la résistance est très élevée (environ  $10^{10} \Omega$ ) et reste constante sur toute la gamme de température. Nous pensons que cette phase est associée à l'apparition en surface d'une très fine couche de polystyrène sur environ 2 nm qui limite mais n'empêche pas complètement la conduction électrique entre la pointe et l'échantillon.

Enfin dans le dernier régime, pour des températures supérieures à  $160^\circ\text{C}$ , aucun courant ne peut être détecté en surface. La couche d'or est alors totalement enfouie dans la couche de polymère et l'épaisseur de la couche de polymère à la surface (estimée à 5 nm par réflectivité de rayons X) est trop élevée pour permettre au courant de passer.

En conclusion, on a vu dans cette étude que pour des films d'or de faible épaisseur, déposés sur des substrats polymères, les conditions de dépôt (ici température du substrat) avaient des conséquences importantes sur les propriétés de conduction électrique. La migration progressive du polymère en surface entraîne une diminution importante de la conductivité électrique qui dans le cas d'application comme l'électronique flexible serait préjudiciable au bon fonctionnement du système. Dans le cas où des traitements thermiques sont inévitables (soudure...) la solution consisterait à augmenter l'épaisseur du film d'or afin d'éviter au polymère d'atteindre la surface de l'assemblage.

## **2 Etude de l'adhésion de la couche d'or sur le polymère.**

Pour la plupart des applications utilisant des assemblages métal/polymère, la tenue mécanique est primordiale pour espérer conserver les fonctionnalités du système. Dans les systèmes multicouches, une bonne adhérence entre les différentes couches est une première étape à la bonne tenue mécanique de l'assemblage. Bien entendu, cette adhérence est directement liée à la structure de l'interface entre les couches. Dans le chapitre précédent, nous avons vu que l'interface or/polymère pouvait être très largement modifiée lorsque l'on changeait les conditions de dépôt du film d'or. Afin d'étudier qualitativement l'évolution de l'adhérence métal/polymère en fonction de l'état de l'interface, nous avons utilisé la technique de nano-rayure (nanoscratching) par pointe AFM sur nos échantillons d'or sur une gamme de température de -20°C à 220°C, mesure faite à température ambiante [6].

L'échantillon est placé dans la direction orthogonale au micro-levier pour mesurer les forces de friction pendant le scratch. Il impose une force croissante pendant le scratch sur une vingtaine de microns (avec une vitesse de 0.5  $\mu\text{m/s}$ ), ce afin de pouvoir repérer la force critique qui induit le début des défauts sur la surface. Le système AFM (couplé avec le logiciel PicoLith) dont nous disposons ne nous permet pas d'appliquer une force croissante le long d'une même ligne. Nous avons donc réalisé plusieurs lignes sur un même échantillon à l'aide d'une pointe diamant, à chaque ligne est alors associée une force d'indentation. Pour pouvoir calculer la force réellement appliquée sur l'échantillon, nous faisons un étalonnage de la pointe réalisant une courbe « approche-retrait » sur une surface de silicium. La déflexion de la pointe (en Volts) est mesurée en fonction de la distance. La pente de la droite obtenue (car il n'y a aucune indentation) permet alors de déterminer la sensibilité du microlevier en m/V. Cette sensibilité permet de calculer la déflexion du microlevier en m. Pour calculer la force correspondante à cette déflexion, il faut calculer la raideur de la pointe. Pour cela, on utilise la méthode du bruit thermique qui consiste à mesurer les oscillations du microlevier lorsqu'il n'est soumis qu'à l'agitation thermique. A partir de la modélisation du pic de résonance, on obtient la constante de raideur du microlevier en N/m. Une fois cette raideur obtenue, on peut transformer la déflexion du microlevier en m en force

Les premières études ont consisté à faire varier la force appliquée de 800 nN à 2 400 nN sur une surface de silicium recouvert d'un film d'or de 10 nm d'épaisseur déposé à  $T=24^{\circ}\text{C}$  (figure 4).

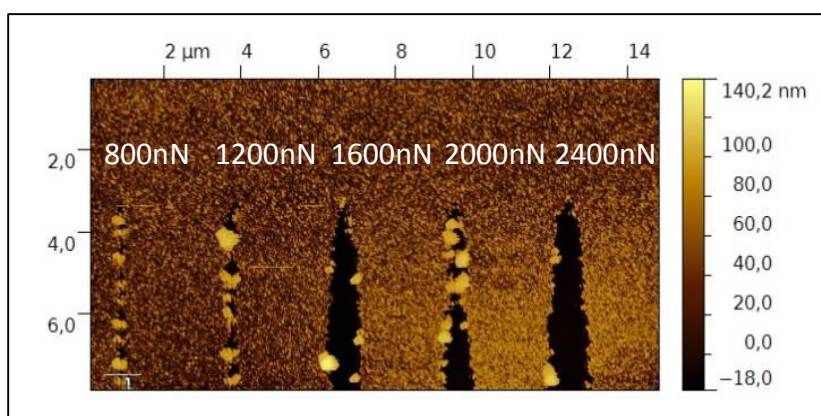


Figure 4 : Image AFM de nanorayures sur une surface de silicium recouverte d'or entre 800 nN et 2 400 nN.

Sur la figure 4, on peut remarquer qu'à partir de 1600 nN, une délamination complète du film d'or apparaît. Ce résultat confirme la faible adhérence de l'or sur des surfaces siliciés. Les études effectuées sur les échantillons constitués de PS/Or à température ambiante montrent des résultats assez différents (Figure 5).

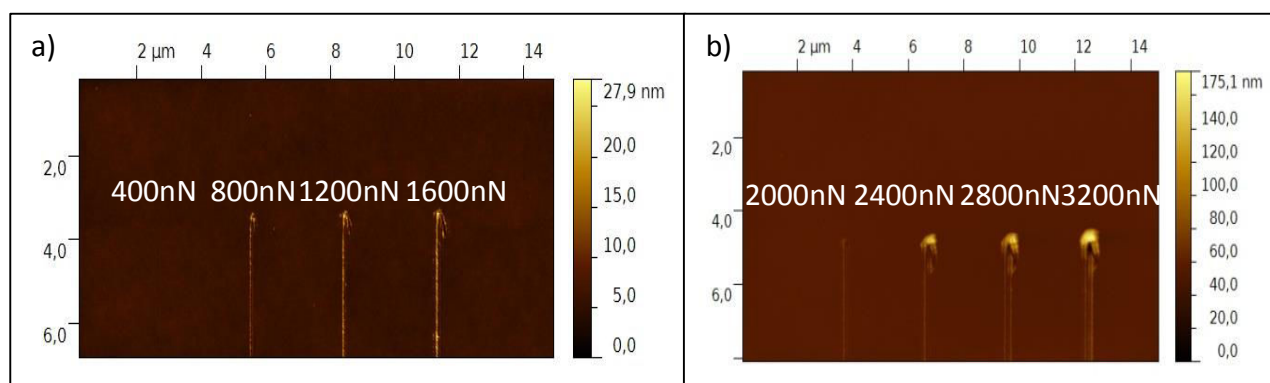


Figure 5 : Image AFM d'une indentation sur une surface de silicium recouverte d'une couche de PS et d'or à une température de dépôt de  $24^{\circ}\text{C}$ , a) entre 1V (400 nN) et 4V (1600 nN), b) entre 5V (2000 nN) et 8V (3200 nN).

Les scratches effectués (Figure 5) ont été faits sur un échantillon de silicium avec une couche de polystyrène et d'or évaporé à température ambiante ( $24^{\circ}\text{C}$ ). La méthode précédemment décrite a été utilisée pour effectuer les lignes avec une pointe diamant. Elles sont séparées d'une distance de  $3\mu\text{m}$ .

De manière quantitative, on voit que pour 400 nN, le scratch n'a laissé aucune trace sur la couche d'or. Cependant entre 800 nN et 2000 nN, le comportement est différent. Pour imager nos propos, nous avons effectué un zoom sur chaque scratch et en avons extrait un profil des hauteurs (Figure 6).

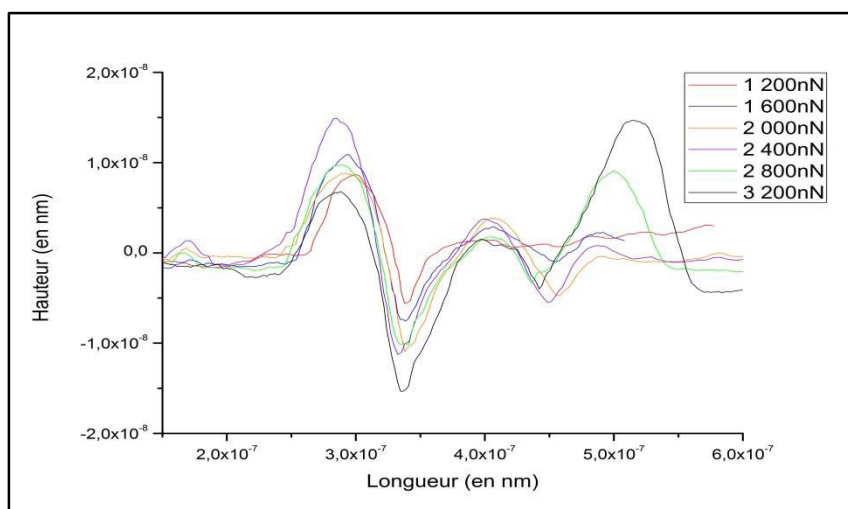


Figure 6 : Profils d'une coupe suivant une droite effectuée sur chaque scratch entre 1 200nN et 3 200nN sur l'échantillon de Si/PS/Or à température ambiante.

Entre 800 nN et 1 600 nN, la profondeur du scratch est inférieure à 7.5 nm. Elle augmente avec la force, pour atteindre 5.7 nm pour 1 200 nN et 7.5 nm pour une force de 1 600 nN. Pour des forces appliquées comprises entre 2 000 nN et 2 800 nN, on voit que la profondeur est pratiquement constante, environ 9.5 nm. On note cependant que la déformation faite suivant le scratch s'est propagée et comme on peut le voir sur la figure 6, il semble y avoir un autre scratch, plus petit, juste à côté pour ces forces appliquées. En fait, il est probable que pour ces forces, l'adhésion forte entre le polymère et la pointe AFM conduise à un déplacement du polymère sur une grande échelle (phénomène classiquement observé lors de l'indentation de polymère). Enfin pour 3 200 nN, la profondeur du scratch augmente et on enlève 12.7 nm de matière. Cela peut s'expliquer car la couche d'or faisant 10 nm au maximum, tout ce qui dépasse cette profondeur est alors du polymère, bien moins résistant que l'or et donc plus facile à retirer. Cette étude montre clairement que l'adhésion de l'or grâce à la couche de polymère est augmentée. En effet, on n'observe pas de phénomène de délamination comme sur le système silicium-or. Cependant une force de plus de 3 200nN permet d'enlever la totalité de la couche d'or suivant le scratch.



Les échantillons Si/Or étudiés par AFM dans le chapitre 2 et les échantillons faits sur Si/PS/Or sont à chaque fois faits simultanément pour une température donnée. L'épaisseur d'or déposé sur le silicium est donc la même que sur le substrat de polymère. En effectuant un scratch à la main à l'aide d'une pointe, on peut alors évaluer l'épaisseur d'or déposé sur silicium et donc également celle sur polymère. On utilise alors la méthode que nous avons détaillée dans le chapitre 3 pour évaluer l'épaisseur d'or déposé. On fait une distribution des hauteurs sur l'image AFM obtenue au niveau de la rayure et la différence entre les deux pics nous donne l'épaisseur. Connaissant cette épaisseur (avec une erreur relative due à la mesure) on peut donc avoir accès au pourcentage de l'épaisseur d'or retiré lorsque l'on fait un scratch à une force donnée (Figure 7).

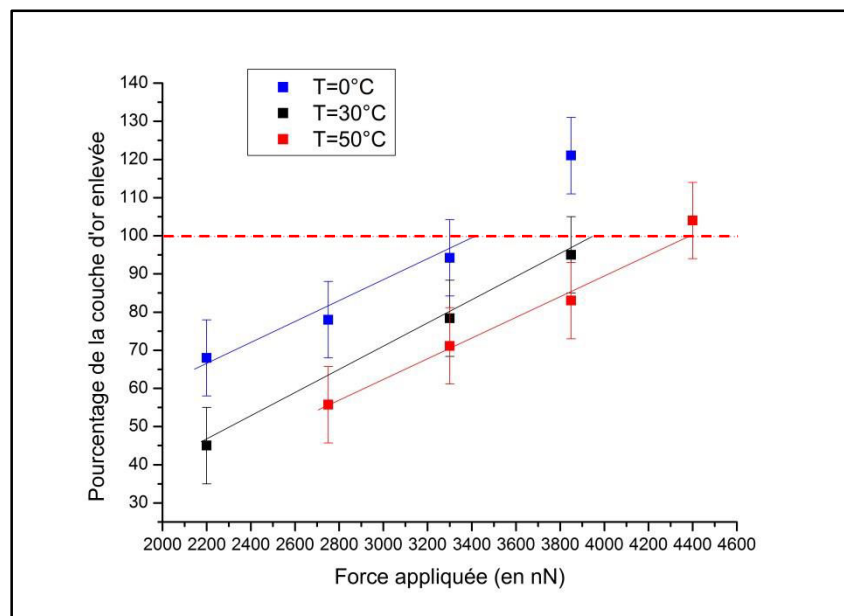


Figure 7 : Pourcentage de la couche d'or enlevée en fonction de la force appliquée et de la température de déposition sur les échantillons de Si/PS/Or à 0°C, 30°C, 50°C.

Nous avons volontairement limité notre étude à une gamme de température comprise entre 0°C et 50°C car au-dessus de cette température, nous ne sommes plus certains d'avoir une couche d'or en surface comme nous l'avons démontré dans le chapitre 3, mais un mélange d'or et de polystyrène. L'augmentation de la température impliquant l'apparition de polymère en surface, nous n'avons finalement pas le même système entre des échantillons faits à basses températures et ceux faits au-dessus de 60°C. Nous avons donc souhaité faire une étude sur le même système à basse température pour caractériser l'adhérence de la couche d'or sur polymère. Nous avons choisi trois échantillons : un fait à très faible température (0°C), un à

température ambiante et un à température plus élevée (50°C). Nous avons alors appliqué des forces successives comprises entre 2200 nN et 4400 nN sur ces échantillons. L'objectif était de pouvoir faire des scratchs successifs de différentes forces puis de faire une image AFM de ce scratch pour ensuite, en utilisant une coupe suivant une droite, regarder la profondeur du scratch et évaluer l'épaisseur d'or enlevé. Connaissant auparavant l'épaisseur initiale grâce au dépôt sur silicium, on peut alors calculer le pourcentage d'or enlevé en fonction de la force appliquée sur un échantillon donné. Nous avons matérialisé sur la figure 7, la courbe à 100% par une droite en pointillés rouges. Cette droite signifie que tout le film d'or a alors été enlevé par la force appliquée. Les erreurs de mesures sont relativement importantes ici car comme nous l'avons précisé dans le chapitre 2, une coupe suivant une droite n'est pas une méthode précise pour extraire des données pertinentes mais c'est cependant le seul moyen que nous pouvions utiliser ici. En estimant la mesure précise à un nanomètre, sur une couche initiale de 10 nm d'or, cela représente une précision à 10%. Nous nous attarderons donc plus à une explication qualitative ici. L'amélioration de l'adhérence que nous avons notée précédemment sur le substrat de polymère n'est pas la même suivant la température de dépôt. En effet, on voit qu'il ne faut pas la même force pour retirer 100% de la couche d'or pour toutes les températures. On peut en effet estimer qu'il faut une force de 3 400 nN pour retirer toute la couche d'or pour un échantillon fait à 0°C, alors que pour un échantillon fait à 30°C, la force nécessaire est de pratiquement 4 000 nN et elle atteint 4 400 nN pour 50°C. On peut donc conclure de cette expérience que plus la température augmente plus l'adhésion de la couche augmente. Cela paraît cohérent avec les données que nous avons déjà détaillées dans le chapitre 3. En effet, la modélisation de rayons X des échantillons à basse température montrait que l'épaisseur de l'interface entre la couche d'or et la couche polymère à -20°C et -10°C était respectivement de 0.6 nm et 0.4 nm alors qu'elle atteignait 1.1 nm à température ambiante. L'épaisseur de cette zone « de mélange » entre les deux matériaux avec la température, permet un ancrage mécanique plus important et donc une amélioration des propriétés d'adhérence entre la couche d'or et le polymère. Nous avons également vu qu'à basse température la couche supérieure n'était pas complète (62% d'occupation), cela pourrait également avoir un impact sur la qualité de l'adhérence et la profondeur du scratch.

En conclusion, on voit que la modification de la structure interne que nous avons détaillée dans le chapitre 3 (passage d'un système bicouche à un système composite) a comme attendu des implications importantes en terme d'adhérence entre le film d'or et son substrat polymère grâce notamment à une accroche mécanique améliorée. L'augmentation de la température semble donc favoriser l'adhérence de la couche d'or. Cela aura vraisemblablement des implications importantes pour des systèmes plus épais. En effet, le fait d'augmenter l'épaisseur de la couche d'or, en augmentant aussi la température de déposition, permettrait d'améliorer l'adhérence tout en conservant une couche d'or conductrice de l'électricité (Cf Propriétés électriques) en surface. Des études complémentaires sont nécessaires pour affiner ce travail.

### **3 Exaltation Raman sur matériaux hybrides métal/polymère**

La micro-spectroscopie Raman est une technique optique qui permet d'étudier des molécules de manière très fine. En effet, lorsqu'on envoie un faisceau Laser sur un échantillon, une partie des photons émis sont alors diffusés par la molécule. Cette diffusion peut se produire sans perte ou gain d'énergie (diffusion élastique): il s'agit alors de la diffusion Rayleigh. La diffusion inélastique fut observée la première fois par Sir C.V Raman démontrant ainsi la capacité à pouvoir sonder les propriétés vibrationnelles d'une molécule (diffusion Raman). Cela permet alors d'obtenir une signature chimique très fine et de distinguer des molécules très proches chimiquement. Le spectre ainsi obtenu permet donc de mettre en évidence la présence d'une espèce grâce à la position de pic caractéristique et la comparaison des intensités des raies permet une étude plus quantitative.

Lorsqu'il y a une interaction entre une molécule et le champ électrique d'un faisceau Laser, le nuage électronique de la molécule est déformé provoquant alors un moment dipolaire induit de la forme :

$$\vec{\mu}_{induit} = \alpha \vec{E} \text{ (Equation 4.1)}$$

Où  $\alpha$  désigne la polarisabilité et  $\vec{E}$  le champ électrique du laser. Dans le cas d'un laser le champ peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_L t) \text{ (Equation 4.2)}$$

Donc le moment dipolaire devient :

$$\vec{\mu}_{induit} = \alpha \vec{E}_0 \cos(\omega_L t) \text{ (Equation 4.3)}$$

Si on suppose alors que la molécule que l'on étudie vibre à la fréquence  $\omega_{vib}$ , et que  $Q$  traduise le déplacement de la molécule par rapport à sa position d'équilibre (sans excitation), on a alors :

$$Q = Q_0 \cos(\omega_{vib} t) \text{ (Equation 4.4)}$$

La polarisabilité de la molécule subira une petite variation pendant que la molécule vibre. Cela se traduit de la manière suivante :

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\delta \alpha}{\delta Q} \right)_0 Q \text{ (Equation 4.5)}$$

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\delta \alpha}{\delta Q} \right)_0 Q_0 \cos(\omega_{vib} t) \text{ (Equation 4.6)}$$

En remplaçant  $\alpha$  (Equation 4.6) dans la définition du moment induit (Equation 4.3), on obtient alors :

$$\vec{\mu}_{induit} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_L t) + \left( \frac{\delta \alpha}{\delta Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_L t) \cos(\omega_{vib} t) \text{ (Equation 4.7)}$$

Or ,

$$\cos(A) * \cos(B) = \frac{1}{2} [\cos(A - B) + \cos(A + B)] \text{ (Equation 4.8)}$$

En utilisant l'équation (4.8) dans l'équation (4.7), on obtient :

$$\vec{\mu}_{induit} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_L t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\delta \alpha}{\delta Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 [\cos((\omega_L - \omega_{vib})t) + \cos((\omega_L + \omega_{vib})t)] \text{ (Eq. 4.9)}$$

Cette dernière équation montre que le dipôle induit par l'excitation Laser est la somme de trois dipôles. Le premier terme correspond à la diffusion Rayleigh (sans perte d'énergie), puis le terme correspond à un rayonnement de fréquence  $(\omega_L - \omega_{vib})$ , inférieure à la fréquence

initiale du laser et est appelée diffusion Raman Stokes. Le dernier terme de fréquence ( $\omega_L + \omega_{vib}$ ) est appelée diffusion Anti-Stokes.

Les avantages de la technique Raman sont que chaque molécule aura une signature vibrationnelle unique et que c'est une technique très sensible et non destructive. Les principales applications de cette technique sont détaillées en annexe dans la partie intitulée « Etude de la non-linéarité de l'effet Raman ». Dans cette partie du manuscrit, nous allons nous intéresser plus particulièrement à un phénomène d'exaltation optique basé sur l'exploitation du confinement du champ électromagnétique entre nanoparticules ou nanostructures sur des surfaces adaptées. L'effet SERS de l'acronyme anglais « Surface Enhanced Raman Scattering » est d'un intérêt majeur et son utilisation ne cesse de se développer pour analyser de manière systématique et quantitative des systèmes moléculaires en utilisant des substrats adaptés. Ce phénomène a été vu pour la première fois par Fleischmann [7] et al en 1974 qui observa un signal Raman d'une très grande intensité. Cependant une première analyse ne montra pas d'effet nouveau mais trouva une explication dans le fait que l'électrode d'argent utilisée avait subi de nombreux cycles d'oxydo-réduction et donc que sa rugosité avait augmenté avec pour conséquence une augmentation de la surface spécifique impliquant une augmentation du signal Raman. Il faut alors attendre 1977 avec les travaux de Jeanmaire et Van Duyne [8] qui ont étudié de la pyridine sur une électrode d'argent. Ils ont alors comparé des spectres obtenus grâce à de la pyridine en solution saturée (dite «de manière classique ») et d'un autre côté grâce à de la pyridine sur une électrode d'argent. Ils mettent ainsi en évidence un effet d'exaltation d'un rapport de  $10^5$  entre le spectre obtenu de manière dite « classique » et le spectre obtenu sur l'électrode d'argent. Ce rapport ne peut être expliqué par une simple augmentation de rugosité, ils mettent alors en avant un phénomène nouveau d'exaltation. Un tel signal exalté n'ayant pas été observé sur des électrodes polies, un moyen d'obtenir du SERS à l'époque est donc d'utiliser des surfaces d'or ou d'argent présentant de la rugosité de surface. L'analyse du signal ne permet de sonder que très localement les molécules et en même temps, moyenne les effets dus à un certain nombre de molécules qu'il est difficile de quantifier. Il est alors difficile de savoir le rapport du à l'effet SERS car la population sondée n'est peut-être pas la même lorsqu'on obtient un signal de manière dite « classique » ou un signal exalté. C'est pour cela que dans les années 90, Kneipp [9] et Nie [10] travaillèrent à obtenir le spectre Raman d'une molécule unique. Ils utilisèrent

respectivement du cristal violet et de la rhodamine 6G. Leur démarche a alors consisté à utiliser des solutions avec des concentrations très faible afin de n'avoir qu'une seule molécule absorbée (majoritairement aucune) sur une structure métallique. L'analyse montra alors que sur des points particuliers, le facteur d'exaltation peut atteindre 14 ordres de grandeur par rapport au signal « classique ». La particularité de ces points leur confèrera le nom de « points chauds ». Ces expériences fondamentales ont donc permis de mieux connaître le facteur réel que pouvait entraîner l'effet SERS. Finalement, la variation observée de ce facteur suivant l'espèce chimique étudiée ainsi que les différents substrats utilisés a mis en évidence de deux effets cumulatifs permettant d'obtenir un signal exalté : un effet électromagnétique et un effet chimique. L'effet chimique est encore mal compris et régulièrement discuté. La communauté scientifique s'accorde cependant sur le fait qu'il est moins important que l'effet électromagnétique car il ne provoque qu'une exaltation d'un facteur 100 ou 1000. L'effet électromagnétique lui est principalement expliqué par deux phénomènes : la géométrie du substrat et les plasmons de surface. En effet comme nous l'avons vu précédemment, le champ électrique du faisceau laser provoque l'apparition d'un moment dipolaire induit sur la surface. Les charges ainsi créées sont particulièrement présentes dans des zones à forte courbure et notamment au niveau des excroissances et des interstices, mettant ainsi en avant des zones préférentielles engendrant un champ électromagnétique localisé très intense. D'autre part, cette excitation influe aussi sur les plasmons de surface sur le substrat métallique. Ils correspondent à des modes propres de vibration des électrons du métal et sont localisés en surface. Ils peuvent être excités et induisent alors un champ électromagnétique local très fort sur une centaine de nanomètres dans l'air et de quelques dizaines de nanomètre dans le métal. L'une des voies de désexcitation possible est celle du transfert d'énergie vers les molécules absorbées en surface.

A l'heure actuelle, l'analyse Raman SERS permet l'étude de nombreux autres systèmes avec notamment un intérêt biologique comme les bases de l'ADN [11], les acides aminés [12] ou l'hémoglobine [13] et bien d'autres molécules encore [9, 10, 14-17].

Dans le cadre de nos travaux, nous nous sommes intéressés en particulier aux systèmes de particules d'or et de polystyrène.

D'un point de vue fondamental, l'utilisation de particules d'or de taille nanométrique a permis d'attribuer des pics de vibration du polystyrène, longtemps controversés, entre 250 et 1750  $\text{cm}^{-1}$ .

Les travaux de Djaoued [18] ont montré que des nanoparticules d'or ayant une taille de l'ordre de 5 à 20 nm de diamètre pouvaient être utilisées pour contrôler la qualité des emballages et trouver des défauts de fabrication. Ce sont des fils d'or dont la longueur est comprise entre 40 nm et 70 nm nanomètres associés avec des polymères possédant des groupements –thiol qui sont également utilisés chez la souris pour détecter et traiter des tumeurs en utilisant la résonance plasmon proche infra-rouge [19]. En effet, en utilisant une longueur d'excitation à 785 nm (le pic de résonance étant à 790 nm), il est alors possible d'augmenter la température à 75°C et de détruire ainsi les cellules cancéreuses. D'autres équipes s'intéressent aux effets de la nano-morphologie de surfaces métalliques sur le facteur d'exaltation de l'effet SERS. En effet une étude de traitement plasma associée à une étude AFM a montré que les cycles (d'oxydo-réduction) successifs subit par l'échantillon permettaient la coalescence des grains d'argent et augmentaient alors la rugosité augmentant alors l'effet SERS, en contrôlant la surface [20]. Dans le cadre de nos travaux et compte tenu des modifications structurales de nos systèmes avec la température de dépôt de l'or, nous avons étudié la réponse spectroscopique de nos systèmes à une irradiation laser à 647 nm afin de déterminer les effets d'exaltation Raman.

### **3.1 Préparation des échantillons.**

Les échantillons utilisés sont ceux que nous avons élaborés et étudiés dans le chapitre 3. Il s'agit donc des substrats de silicium (100) 500 µm sur lesquels a été déposé une couche de polystyrène de 40 nm environ par spin-coating. La couche de polystyrène a ensuite subi un recuit de 24H à 150°C. Enfin une couche d'or ultrafine de 10 nm a ensuite été déposée par évaporation thermique entre des températures comprises entre -20° et 220°C.

Les études Raman ont été réalisées sur le spectromètre T64 000 (JY-Horiba) dans la configuration simple monochromateur (600 traits par mm) sous irradiation à 647 nm en utilisant un laser à gaz Argon/Krypton. Afin de pouvoir comparer les intensités mesurées sur nos échantillons, nous allons devoir appliquer un facteur correctif pour prendre en compte les différences de puissance laser et de temps de mesure. En effet, l'effet SERS impliquant d'avoir un phénomène d'exaltation, il est possible qu'à un moment donné dans notre étude nous saturions la caméra CCD. Nous serons alors dans ce cas obligés de diminuer la puissance ou le temps de mesure. Afin de pouvoir comparer nos échantillons entre eux, nous serons obligés

d'appliquer un facteur correctif qui peut dépendre de l'appareil utilisé (Cf Annexe). Dans cette étude nous avons utilisé la méthode décrite en annexe de ce manuscrit, dans la partie intitulé : « Etude de la non-linéarité de l'effet Raman ».

Nous avons donc commencé en prenant un échantillon silicium, polystyrène et or fait à 130°C et nous l'avons soumis à plusieurs puissances croissantes en différents points. Nous avons extrait l'intégrale de l'intensité des spectres et nous avons tracé la courbe illustrée par la Figure 8. Ici, le point important est le fait que la valeur seuil a été modifiée par rapport à l'étude décrite en annexe car les expériences ont été faites à plusieurs mois d'intervalle.

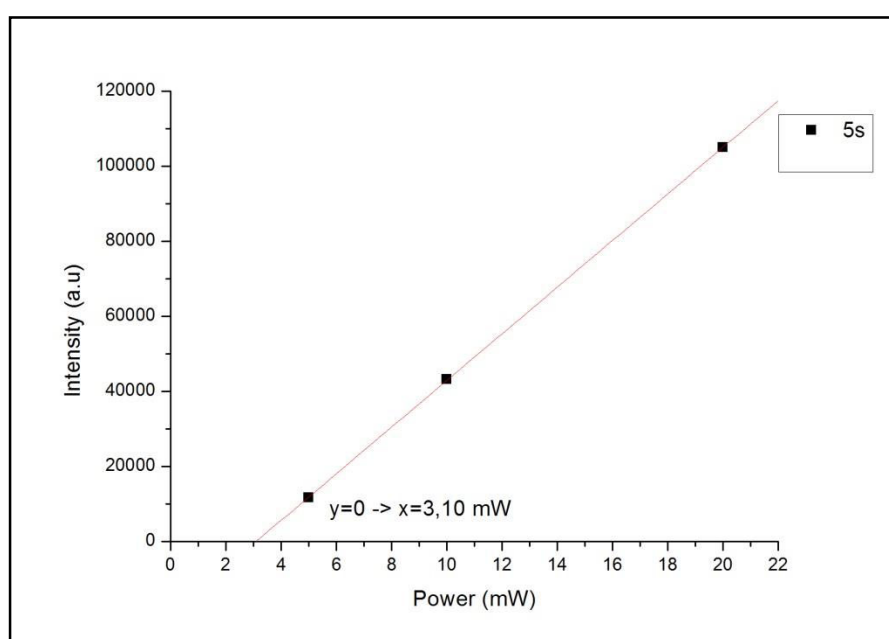


Figure 8 : Intégrale de l'intensité Raman à 1001 et 1031  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la puissance au boîtier pour un temps fixé à 5s sur un échantillon Si/PS/Or fait à 130°C.

Ce graphique permet de trouver facilement la valeur seuil d'émission du laser le jour de l'expérience ; la valeur était fixée à 3.10 mW ce jour-là. Comme nous l'avons démontré précédemment (Cf Annexe), l'équation permettant de décrire de façon optimale les relations entre l'intensité Raman et la puissance au boîtier du laser et le temps de mesure, se modélise de la manière suivante :

$$I = b * (P - v_{seuil}) * t \text{ (Equation 4.10)}$$

$$I = b * (P - 3.10) * t \text{ (Equation 4.11)}$$



Il nous faut donc trouver la valeur du coefficient b. Pour cela nous avons fait différentes mesures d'intensité Raman pour des puissances comprises entre 5 et 20 mW avec des temps de mesure de 5 à 40s. Suivant la méthode décrite en annexe, nous avons alors construit un graphique en 3 dimensions (Intensité-Puissance-Temps) que nous avons modélisé avec l'équation (4.9) en laissant le paramètre b libre. La meilleure modélisation nous a permis d'extraire une valeur de b de 1242.24. L'équation devient alors :

$$I = 1242.24 * (P - 3.10) * t \text{ (Equation 4.12)}$$

Afin de s'assurer que la modélisation permet de rendre compte de l'ensemble des intensités mesurées sur l'échantillon de Si/PS/Or fait à 130°C, nous avons présenté les intensités calculées pour tous les points de mesure faits (Tableau 1).

Puissance (mW)	Temps (s)	Intensité intégrée (a.u)	Intensité calculée (a.u)
10	5	43 192.3	42 857.6
20	5	104 970	104 970.0
5	10	22 719.2	23 602.7
5	20	48 673.8	47 205.4
5	40	95 424.8	94 410.9
5	5	11 613	11 801.4

**Tableau 1 : Tableau récapitulatif des intensités Raman du polystyrène à 1001 et 1031 cm<sup>-1</sup> faites à différents temps et puissances sur un échantillon de Si/PS/OR à 130° et modélisé par l'équation  $I = 1242.24*(P-3.10)*t$**

Cependant, il est difficile de savoir si le coefficient b est identique pour chaque échantillon fait à une température différente. En effet, contrairement à l'étude faite dans la partie Raman de l'annexe, l'échantillon subit ici un effet d'exaltation. Il est alors possible que le coefficient que nous avons trouvé ici prenne en compte une partie de cette exaltation et qu'il ne puisse alors par correspondre pour tous les échantillons. Pour répondre à cette question, sachant que nous avons déjà vu que ce paramètre b dépendait de l'échantillon, il nous faudrait faire une étude comparative sur différents échantillons pour savoir si ce paramètre est le même pour tous, ou s'il est unique pour le système Si/PS/Or. Dans cette étude nous avons donc souhaité comparer toutes les courbes entre elles avec comme référence un signal pour une puissance au boîtier de 20 mW moyenné 2 fois pendant 20s. Pour cela, tous les échantillons faits en dessous de la température de transition vitreuse du

polymère ont été faits à cette puissance et ce temps. Par contre pour les échantillons faits à plus haute température, pour une puissance de 20 mW pendant 20s, le signal n'était pas stable ou saturait la caméra CCD. Nous devions donc baisser la puissance ou le temps d'acquisition. Ayant soulevé ce problème de paramètre b auparavant, nous avons alors décidé de nous affranchir de celui-ci en gardant une puissance de 20 mW mais en diminuant seulement le temps. Ainsi le spectre que nous devrions avoir à 20 mW pendant 20s, est donc proportionnel au rapport du temps de mesure lors de l'acquisition sur le temps auquel nous voulons l'avoir (c'est-à-dire 20s), et le paramètre b n'a alors plus d'influence.

La première étude que nous avons menée, nous a permis de savoir si la couche d'or déposée était adaptée pour étudier le polystyrène déposé. Pour cela, nous avons fait varier la concentration de polystyrène ce qui fait donc varier l'épaisseur de PS déposée et en modifiant également l'épaisseur de dépôt d'or entre 2 et 30nm. Chaque dépôt a été fait à température ambiante. Chaque échantillon a été étudié par spectroscopie Raman à température ambiante en utilisant une puissance au boîtier de 20 mW pendant 20s. L'intégrale de l'intensité des pics du polystyrène à 1001 et 1031  $\text{cm}^{-1}$  a été étudiée (Figure 9).

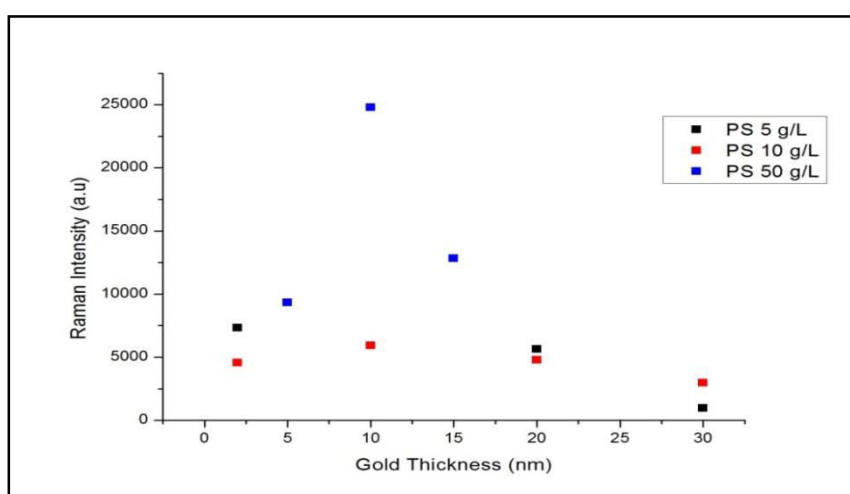


Figure 9 : Comparaison de l'intégrale de l'intensité obtenue sur les échantillons Si/PS/Or, en fonction de la concentration de PS utilisée et de la couche d'or déposée.

Ce graphique montre que quelle que soit la concentration de dépôt, le maximum d'intensité est obtenu pour une épaisseur de 10 nm d'or. Cette épaisseur paraît donc induire une structure adaptée aux phénomènes d'exaltation. Dans la suite et comme dans l'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit, la concentration de la solution de PS a été fixée à 10 g/L.

Grâce à ce protocole nous pouvons alors analyser les spectres que nous avons obtenus sur les échantillons de Si/PS/Or dont l'or (épaisseur de 10 nm) a été déposé à différentes températures (entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $220^{\circ}\text{C}$ ) suivant le protocole décrit dans le chapitre 3. L'analyse Raman se fait à température ambiante avec une puissance Laser au boîtier de 20mW et un temps d'acquisition de 20s. Pour comparer les spectres entre eux, nous avons alors choisi d'étudier les deux pics caractéristiques du polystyrène à  $1001$  et  $1031\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons alors regardé la valeur de l'intégrale de l'intensité en fonction de la température de dépôt d'or pour vérifier la présence d'un effet non-linéaire sur les échantillons. Les résultats sont montrés sur la figure 10.

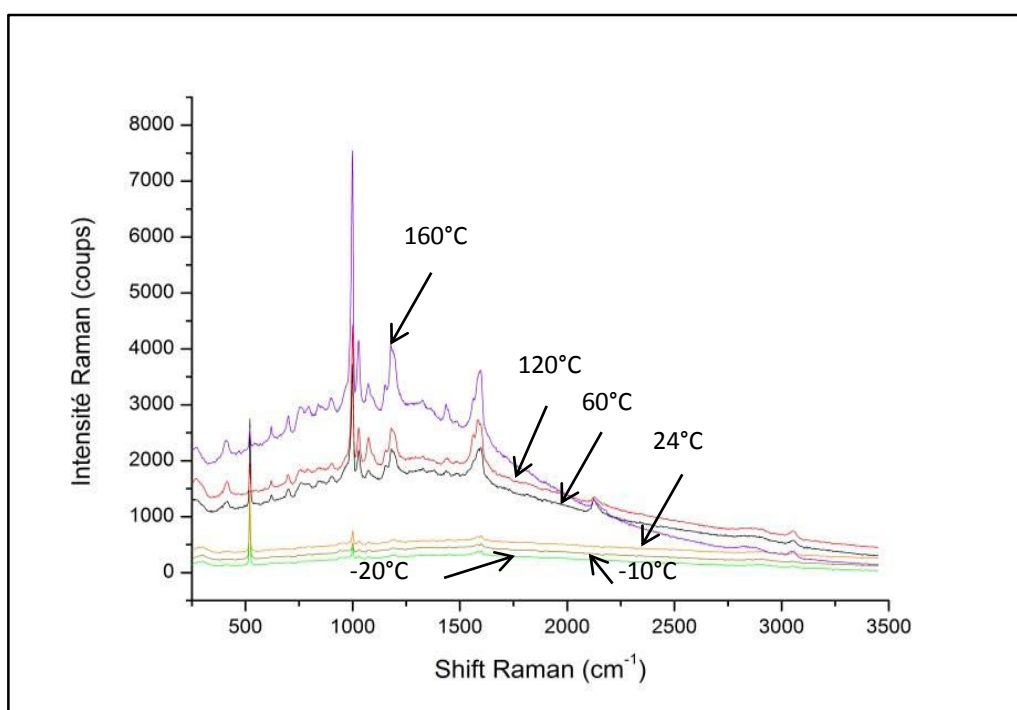
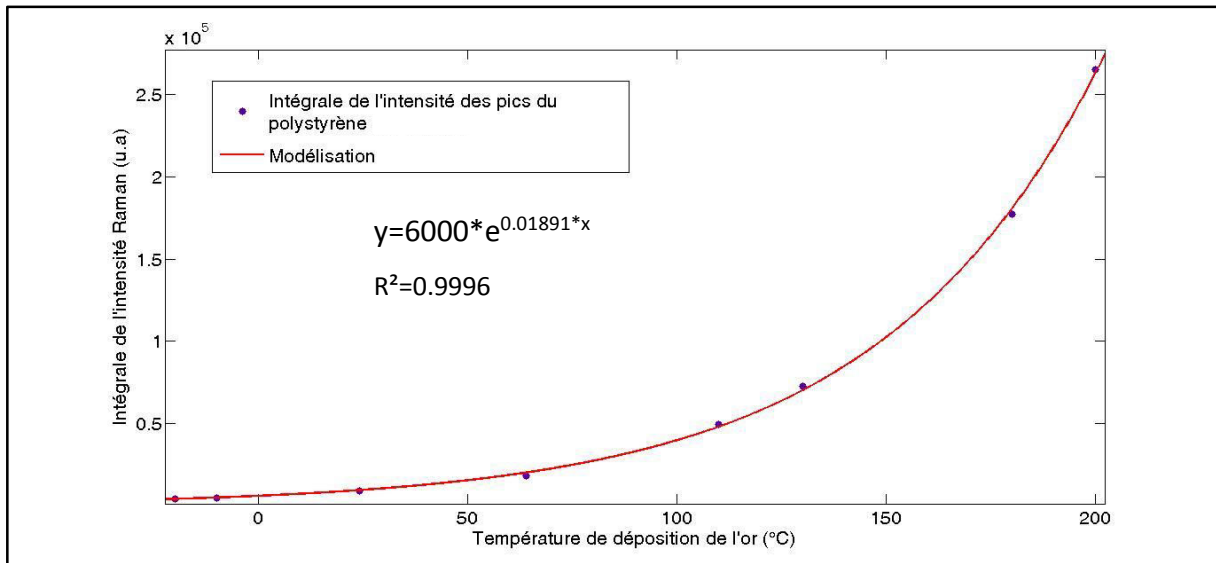


Figure 10 : Spectres Raman des échantillons Si/PS/Or en fonction de la température de dépôt de l'or.

On voit clairement de manière qualitative sur la figure 10, une augmentation de l'intensité des pics caractéristiques du polystyrène à  $1001$  et  $1031\text{ cm}^{-1}$ . Pour caractériser cette évolution de manière quantitative, l'intégrale de l'intensité de ces pics en fonction de la température de déposition de l'or a été tracé (Figure 11).



**Figure 11 : Etude de l'intégrale de l'intensité Raman des pics du polystyrène à 1001 et 1031 cm<sup>-1</sup> sur les échantillons Si/PS/Or en fonction de la température de dépôt de l'or. Les points sont modélisés par la fonction de la forme :  $y=a*\exp(b*x)$ . La meilleure modélisation est indiquée sur le graphique. L'erreur estimée de la mesure est au maximum de 8%.**

L'étude de l'intégrale de l'intensité Raman des pics du polystyrène montre clairement que l'évolution n'est pas linéaire en fonction de la température. On a ici un phénomène non-linéaire avec une forte augmentation de l'intensité avec l'élévation de la température. Cette évolution est caractéristique d'un effet SERS. Nous avons alors essayé de modéliser la tendance obtenue par une fonction exponentielle en fonction de la température de la forme :

$$y = a * e^{b*x} \text{ (Equation 4.13)}$$

Nous avons ensuite utilisé l'outil « fit tool box » de Matlab pour obtenir les meilleurs paramètres. La modélisation obtenue avec  $a=6000$ ,  $b=0.018$  et un coefficient  $R^2=0.9996$  montre que la loi est bien représentative. L'évolution est donc de la forme :

$$y = 6000 * e^{0.01891*x} \text{ (Equation 4.14)}$$

Elle n'est donc pas linéaire en fonction de la température de déposition mais exponentielle.

Pour vérifier cette loi de comportement de nos systèmes, nous avons étudié nos assemblages PS/Or sur des substrats de verre. Afin de conserver les mêmes conditions de dépôts les substrats en verre ont été disposés à côté de ceux en silicium lors du dépôt d'or. La même quantité d'or a donc été déposée sur les substrats en verre et silicium. Les spectres Raman sur le substrat en verre ont été obtenus de la même manière que ceux sur silicium, dans les mêmes conditions (Figure 12).

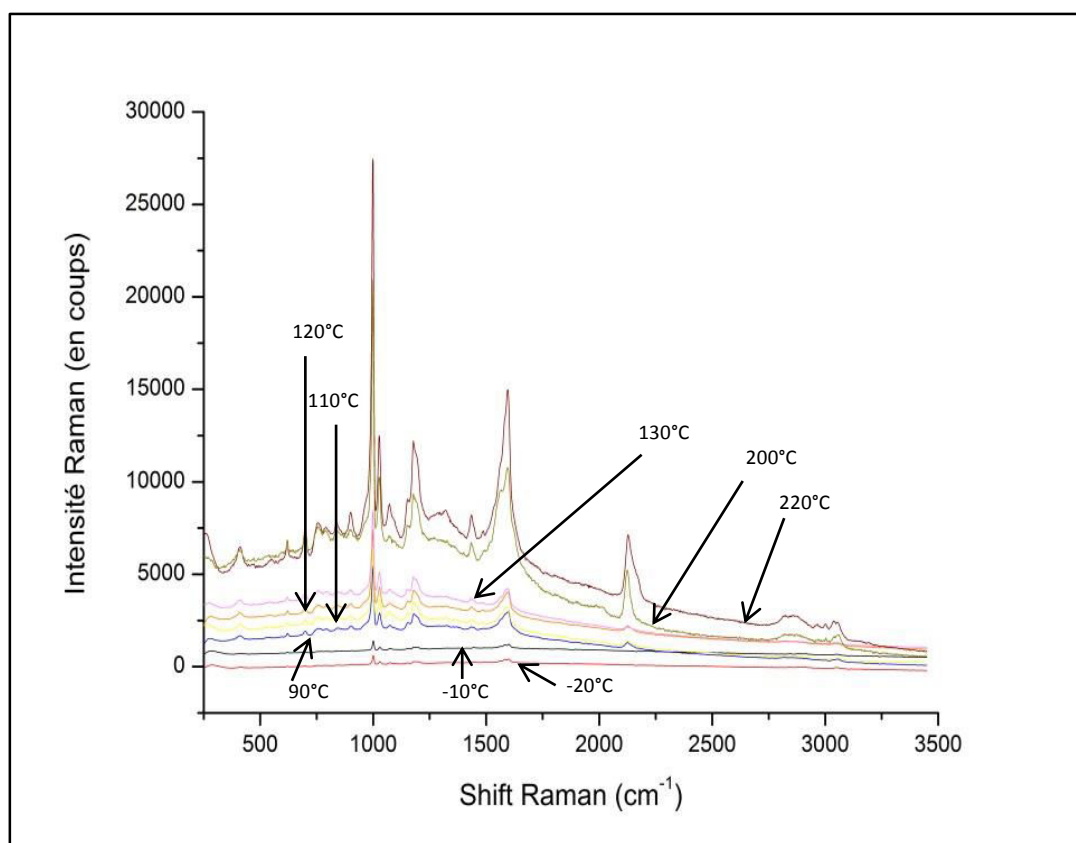
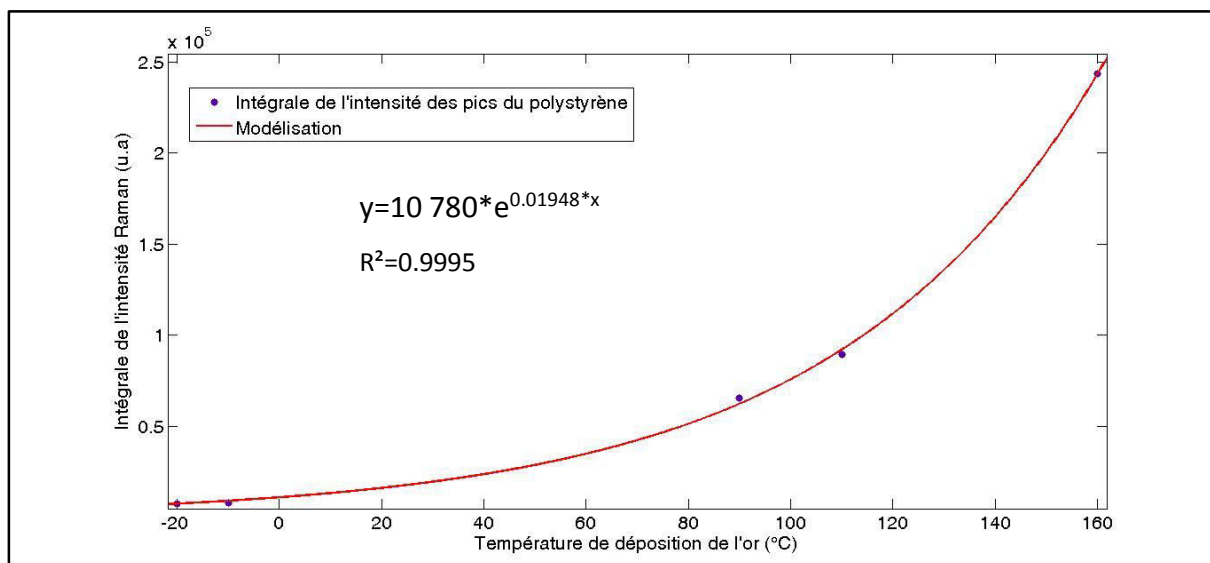


Figure 12 : Spectres Raman des échantillons Verre/PS/Or en fonction de la température de dépôt de l'or. (Les spectres ont été volontairement décalés pour une meilleure visibilité.)

Sur ces spectres, on voit clairement une augmentation de l'intensité en fonction de la température de déposition de l'or. Plus la température est élevée, plus l'intensité augmente. Pour savoir comment cette augmentation évoluait, nous avons souhaité étudier de la même manière que sur le silicium, les pics caractéristiques du polystyrène à 1001 et 1031  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la température de dépôt (Figure 13).

Sur la figure 13, on voit clairement que l'intégrale de l'intensité n'est pas proportionnelle à la température de déposition de l'or. On note une forte augmentation de l'intégrale en fonction de la température. Plus celle-ci est élevée, plus l'intensité est forte. La même loi (Equation 4.11) a été utilisée pour modéliser l'évolution observée.



**Figure 13 :** Etude de l'intégrale de l'intensité Raman des pics du polystyrène à 1001 et 1031 cm<sup>-1</sup> sur les échantillons Verre/PS/Or en fonction de la température de dépôt de l'or. Les points sont modélisés par la fonction de la forme :  $y=a*\exp(b*x)$ . La meilleure modélisation est indiquée sur le graphique. L'erreur estimée de la mesure est au maximum de 8%.

Nous observons donc une exaltation du signal Raman du PS avec l'augmentation de la température de dépôt. L'évolution de l'intégrale de l'intensité Raman suit un comportement similaire à celui observé sur un substrat de silicium avec  $a=10\,780$  et  $b=0.01948$  (Equation 4.13).

$$y = 10\,780 * e^{0.01948*x} \text{ (Equation 4.15)}$$

En comparant les équations (4.12) et (4.13), on voit donc que le paramètre  $a$  (lié aux conditions initiales) semble augmenter alors que le paramètre  $b$  (taux de croissance) reste constant. Il semble donc que la nature du substrat puisse avoir une influence sur l'intensité de l'exaltation. Il faut noter que l'équation utilisée n'est pas une loi de comportement que nous avons trouvée dans la littérature mais c'est une loi type qui permet de rendre compte de l'évolution de l'intensité sur nos systèmes.

Finalement, on voit que pour des températures inférieures à 24°C, l'intensité varie peu et est relativement faible, suivant une loi pratiquement linéaire. Pour des températures comprises entre 24°C et 110°C, on voit clairement une augmentation progressive de l'intensité alors que pour des températures supérieures à 110°C, l'intensité est très élevée (facteur 16 par rapport aux basses températures).

Nous avons donc vu dans le chapitre 3, que l'augmentation de la température lors du dépôt d'or provoquait un changement de structure. Il est clair ici grâce aux études des échantillons Si/PS/Or et Verre/PS/Or que l'on note aussi un comportement optique différent suivant la température avec un phénomène d'exaltation.

Les images de TEM que nous avons faites dans le chapitre 3 sur l'échantillon massif de PS dont le dépôt d'or a été fait à 150°C, ont été reprises (Figure 14).

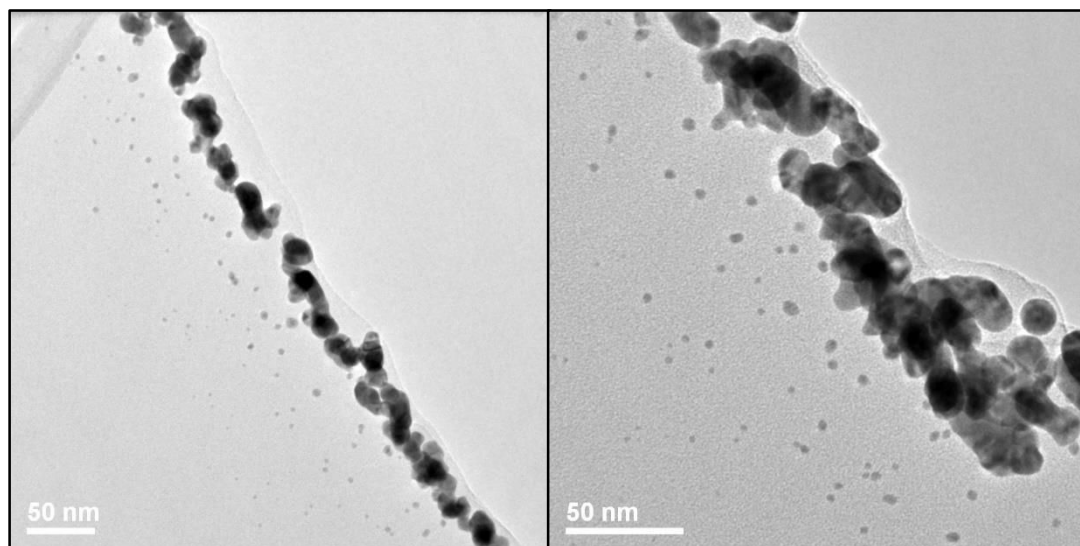


Figure 14 : Images en TEM d'un échantillon de PS massif avec un dépôt d'or de 10 nm à 150°C.

Par rapport aux conditions que nous avons détaillées dans la première partie de ce chapitre comme étant celles nécessaires pour obtenir de l'effet SERS, on voit clairement ici que la couche d'or n'est plus structurée et très rugueuse. Les interstices avec le polystyrène sont donc très nombreux, tout comme les protubérances. Les clusters ont une taille comprises entre 10 nm et 20 nm ce qui correspond aux tailles des clusters d'or que nous avons détaillés dans la première partie. On note la présence aussi de nanoclusters dont le diamètre est plus petit (5 nm) et qui peuvent contribuer au phénomène d'exaltation. Les conditions à haute température permettent donc d'observer un phénomène d'exaltation important.

### **3.2 Conclusion**

Nous avons donc étudié le phénomène d'exaltation Raman engendré par le changement structural de nos assemblages en fonction de la température de dépôt. L'exaltation du signal à haute température peut être expliquée par la structure particulière de ces échantillons (nanoclusters d'or entourés de polymère) qui permettent d'exalter le signal du polymère. Cette propriété est intéressante car elle nous donne un moyen de détecter l'évolution de l'interpénétration entre la couche d'or et la couche polymère. Une étude plus poussée doit être faite pour relier la taille des nanoparticules d'or et l'effet d'exaltation observé et pour étudier l'influence du substrat (verre ou silicium) sur l'intensité de l'exaltation observée. Dans l'avenir, nous comptons également tester ces surfaces pour la détection de molécules cibles.

## **4 Etude de la conductivité thermique.**

La compréhension des phénomènes thermiques sur des systèmes de basse dimension est à l'heure actuelle primordiale. C'est typiquement le cas dans les batteries et particulièrement celles au lithium [21] qui peuvent prendre feu et qui présentent un risque d'explosion. Il est alors primordiale de connaître les facteurs clés pour le contrôle thermique afin d'assurer le bon fonctionnement de celles-ci. Dans cette étude, les auteurs ont choisi d'étudier la variation du flux thermique en fonction de la température (entre 50°C et 300°C) en analysant l'oxydation des électrolytes.

Riu et al. [22] ont eux aussi abordé le problème thermique des batteries en modélisant, grâce à un modèle à 2 dimensions, un refroidissement à l'air ou liquide pour savoir lequel était le plus efficace pour maintenir une température permettant un fonctionnement optimal de la batterie et prolongeant ainsi sa durée de vie. Les problèmes de dégradations sont également ceux étudiés par Handel et al. [23] qui ont essayé de déterminer les éléments présents après la dégradation pour identifier les processus aboutissant à la détérioration de la batterie et à la baisse de ces performances.

L'utilisation de techniques pompes-sondes et de lasers picosecondes permet de sonder la résistance thermique des couches grâce à un chauffage produit par un laser infra-rouge. Le



suivi de la modification de la réflectance induite par ce chauffage permet alors de remonter à la résistance thermique d'une couche. La compréhension des phénomènes physiques de surface et d'interfaces est un problème majeur actuellement. En effet, l'intérêt est fondamental et technologique car les surfaces et les interfaces déterminent la dissipation de la chaleur. L'étude de la conductivité thermique sur des nanoparticules et des assemblages hybrides métal-polymère est un phénomène qui intéresse bon nombre de groupes depuis plus d'une dizaine d'années [24, 25]. Cependant tous ont en commun l'utilisation de lasers picosecondes pour étudier des couches sur des substrats [26], pour comprendre les phénomènes thermiques dans les super-réseaux [27, 28]. Nos travaux se placent dans ce cadre d'études, afin de remonter à la résistance thermique. Pour cela nous avons développé un modèle théorique qui est détaillé en annexe. Ce modèle décrit un système simple composé d'une seule couche sur un substrat. Nous avons alors décidé d'étudier dans un premier temps la réponse impulsionnelle sur un système simple constitué d'une couche mince métallique sur différents substrats. Ces études réalisées sur une couche mince d'or à l'aide de lasers nanosecondes nous ont permis de tester notre modèle.

L'utilisation des lasers nanosecondes est ici une nouveauté puisque jusqu'à présent seuls des lasers femtosecondes (impulsions de 150 fs) [25] ou picosecondes [24] ont permis de remonter à de tels paramètres. C'est donc ici une nouvelle technique qui est mise en œuvre. Afin de valider cette technique, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche d'or entre 20 nm et 60 nm et nous avons également utilisé un autre métal, le chrome, pour étudier son comportement sur des épaisseurs de 20 nm à 80 nm. En modifiant le substrat (utilisation de verre et silicium), l'importance de l'interface métal/substrat est mise en jeu car c'est un paramètre déterminant dans la dissipation de la chaleur. Nous allons étudier cette conductance d'interface dans ce chapitre.

#### **4.1 Conditions expérimentales.**

Les échantillons utilisés dans cette partie ont été élaborés suivant le même protocole que dans le chapitre 2, par évaporation thermique (pour l'or et le chrome).

Le banc optique utilisé pour obtenir le signal de thermoréflectance est présenté sur la figure 15. Cette technique pompe-sonde utilise un laser impulsionnel à 1064 nm pour la pompe et un laser continu Compass à 532 nm pour la sonde. Les chemins optiques sont représentés sur la figure pour une meilleure compréhension.

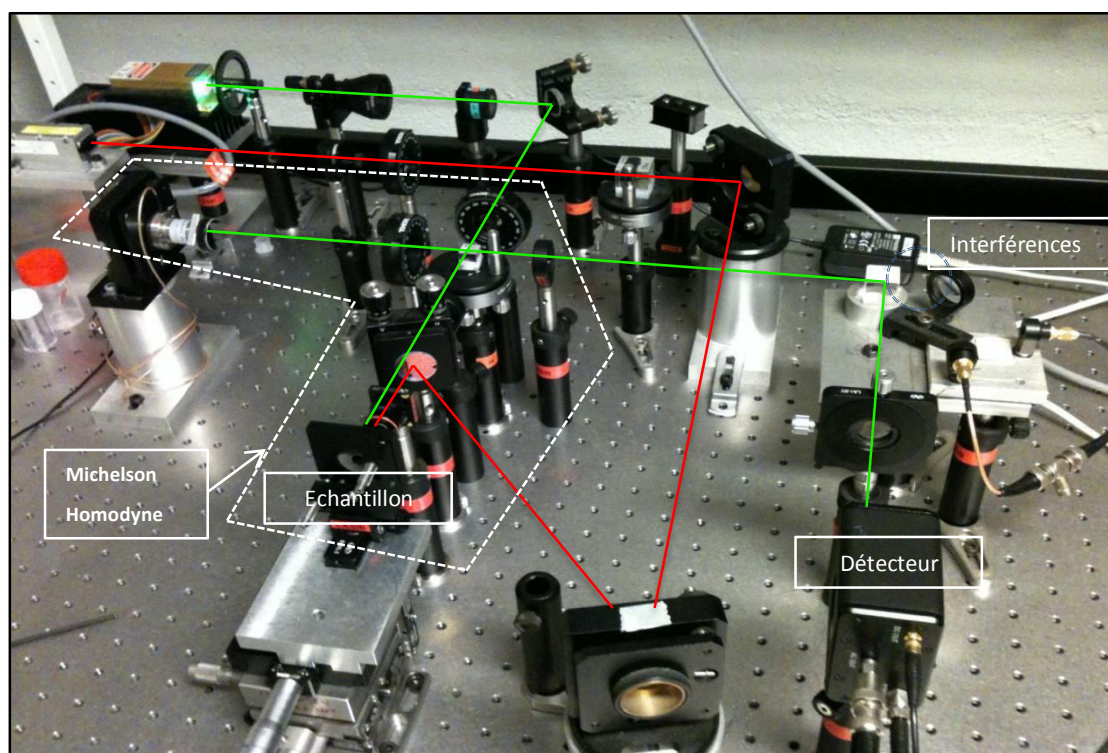


Figure 15 : Photo du banc de mesure pour enregistrer le signal de thermoréfectance sur un échantillon.

On peut schématiser la manipulation de la manière suivante (Figure 16) avec les différents éléments et les trajets des faisceaux.

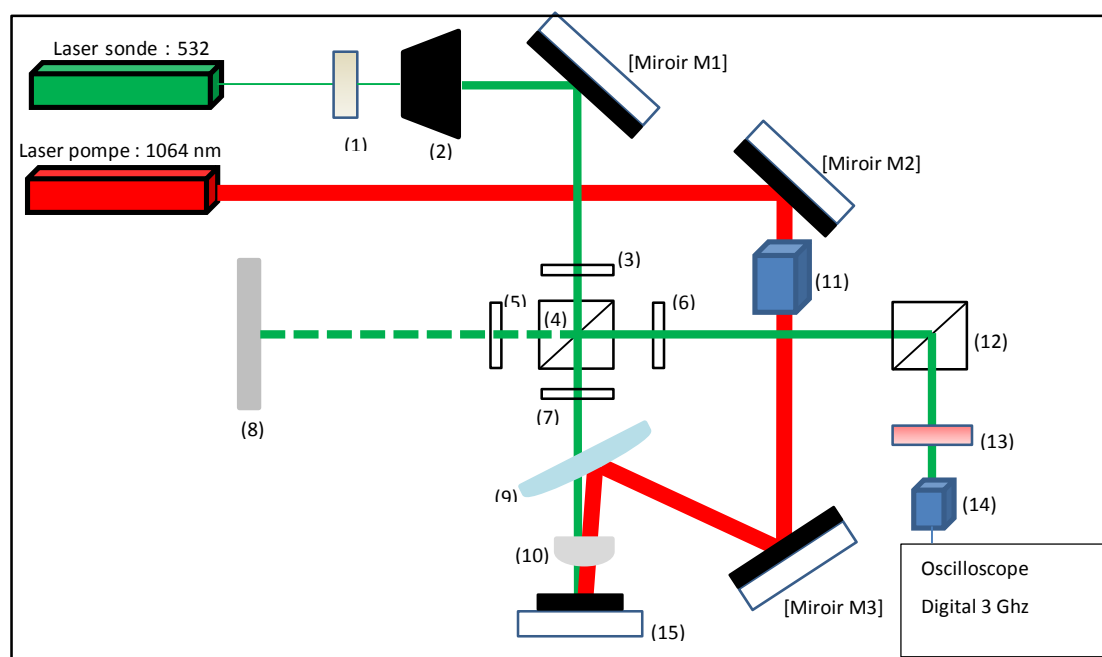


Figure 16 : Schéma de principe de fonctionnement d'un banc de mesure de thermoréfectance.

Le tableau 2 décrit les différents éléments optiques présents sur le banc de mesure schématisé sur la figure 16.

Numéro de l'élément	Nom de l'élément	Numéro de l'élément	Nom de l'élément
(1)	Atténuateur	(9)	Miroir dichroïque
(2)	Télescope	(10)	Objectif *20 (f=8 mm)
(3)	Lentille demi-onde	(11)	Isolateur de Faraday
(4)	Cube séparateur	(12)	Cube séparateur
(5)	Lentille quart-d'onde	(13)	Filtre (1064 nm)
(6)	Lentille quart-d'onde	(14)	Détecteur
(7)	Lentille quart-d'onde	(15)	Porte-échantillon/Echantillon
(8)	Miroir		

**Tableau 2 : Tableau récapitulatif des différents éléments constituant le banc de mesure optique.**

Une autre condition pour obtenir un signal thermique est que le faisceau du laser sonde et celui de la pompe se superposent sur l'échantillon. Pour cela, avant de placer l'échantillon, on enlève l'objectif afin de pouvoir regarder les spots lasers à l'infini (expérimentalement sur une grande distance). Une carte infrarouge permet de visualiser le faisceau infra-rouge. Les réglages et l'optimisation de ceux-ci sont très précis car une fois les faisceaux focalisés via l'objectif (pompe et sonde), ils doivent se superposer en un même point de la surface de l'échantillon alors que leur dimension n'est que de quelques microns. Si la superposition n'est que partielle, il sera alors difficile d'extraire un signal thermique. On place ensuite l'échantillon dans le plan focal de l'objectif. Ce réglage étant délicat à obtenir et afin de s'assurer que chaque signal est obtenu grâce à la même dimension de spot (ainsi on a la même énergie envoyée sur la même surface), il nous faut un moyen de positionnement très précis lorsque l'on change d'échantillon afin que ceux-ci soient positionnés exactement au même endroit. Pour cela, on utilise les interférences qui permettent un positionnement précis, car très sensible.

Les éléments 3,4,5,6,7,8 et 15 composent un Michelson que nous utilisons pour positionner les échantillons. Le miroir (8) et la couche métallique (15) composent les éléments réfléchissants du Michelson. Afin d'ajuster précisément la position de l'échantillon par rapport aux faisceaux lasers, on utilise les interférences générées par le laser sonde (532 nm) dans le

Michelson. L'échantillon doit être placé perpendiculairement au faisceau laser incident pour renvoyer le faisceau de manière rectiligne et dans la même direction que le faisceau incident. Pour obtenir des interférences, il faut que le faisceau provenant de l'échantillon et celui provenant du miroir (8) aient parcouru le même chemin optique. Une fois cette configuration obtenue on fixe alors tous les éléments optiques. Lors d'un changement d'échantillon, il suffit alors de s'assurer que le faisceau reparte de manière perpendiculaire à l'échantillon et d'avancer ou reculer celui-ci pour ré-obtenir les interférences. Par ce moyen on s'assure que tous les échantillons sont positionnés au même endroit. De cette manière les conditions sont remplies pour obtenir un signal de thermoréflectance.

L'expérience nécessite un faisceau dit de « référence », c'est-à-dire qui ne soit pas modifié et qui ne doit pas contenir un signal thermique par exemple. Pour cela, on enregistre sur l'oscilloscope un signal provenant de l'échantillon sur lequel le faisceau sonde (532 nm) a été envoyé mais en ayant bloqué le faisceau pompe (1064 nm).

On envoie ensuite le laser pompe sur l'échantillon pour provoquer un chauffage local. Ce chauffage induit alors une modification du faisceau sonde (532 nm) qui comprend alors un signal de « référence » ainsi qu'un signal thermique. Ce signal est également enregistré. En faisant alors la soustraction des deux signaux enregistrés, on peut enlever le signal « de référence » et avoir seulement le signal de thermoréflectance.

Le phénomène étant très bref (une centaine de nanosecondes), les déclenchements de l'acquisition et du laser infra-rouge doivent être synchrones. Pour cela, on utilise un détecteur en sortie de laser infra-rouge relié à l'oscilloscope. Une fois un seuil dépassé (c'est-à-dire quand le laser est lancé), l'acquisition se lance automatiquement. Le signal de thermoréflectance obtenu est similaire à la figure 17, les courbes ayant été moyennées 4 000 fois.

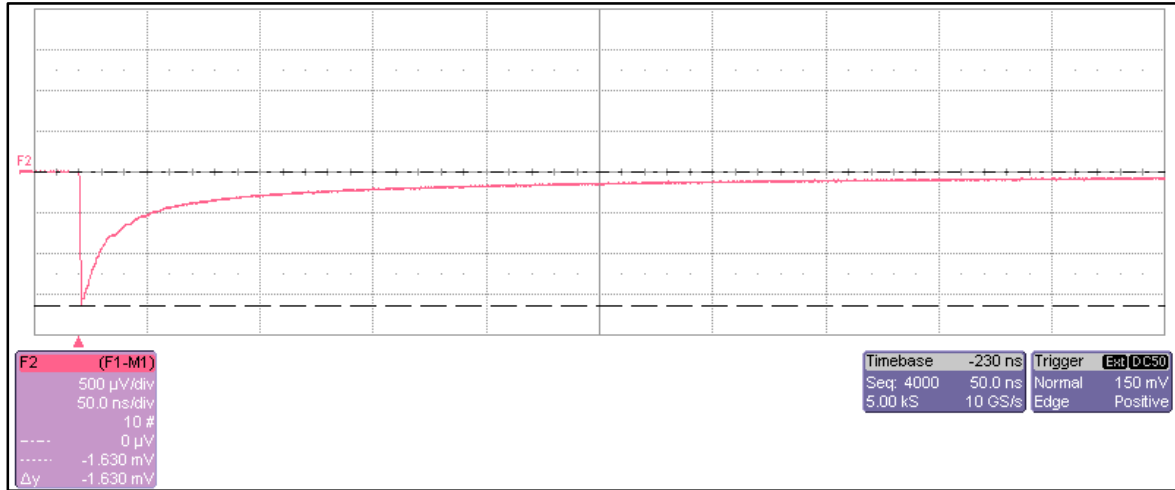


Figure 17 : Signal de thermoréfectance obtenu à l'oscilloscope après soustraction du signal de « référence ».

## 4.2 Modélisation de la conductivité thermique

Afin d'interpréter le signal optique résultant, nous avons développé un modèle à une couche métallique sur un substrat. Ce modèle prend en compte la diffusivité d'un matériau c'est-à-dire sa faculté à transmettre de la chaleur d'un endroit à un autre du matériau et est défini par :

$$D = \frac{\lambda}{\rho c} \text{ (Equation 4.16)}$$

où  $D$  désigne la diffusivité thermique en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $\lambda$  la conductivité thermique en  $\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\rho$  la masse volumique en  $\text{kg}.\text{m}^{-3}$  et  $c$  la capacité thermique massique en  $\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Ce modèle prend aussi en compte l'effusivité du matériau, c'est-à-dire la capacité du matériau à échanger de l'énergie thermique avec son environnement et est défini par :

$$\eta = \sqrt{\lambda \rho c} \text{ (Equation 4.17)}$$

où  $\eta$  désigne l'effusivité en  $\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{m}^2.\text{s}^{-1/2}$ ,  $\lambda$  la conductivité thermique en  $\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\rho$  la masse volumique en  $\text{kg}.\text{m}^{-3}$  et  $c$  la capacité thermique massique en  $\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Le modèle que nous avons mis en place suppose plusieurs points. Nous partons du principe que la dissipation de la chaleur se fait de manière prépondérante dans le matériau dans la direction perpendiculaire à la surface de la couche. La dissipation latérale est ici négligée. On suppose alors qu'il y a à l'interface, continuité de la température donc :

$$T(x = 0^+) = T(x = 0^-) \text{ (Equation 4.18)}$$

On suppose aussi une continuité du flux qui se matérialise comme suit :

$$\varphi_{\text{métal}} = \varphi_{\text{substrat}} \text{ (Equation 4.19)}$$

On peut donc schématiser la situation par le schéma de principe suivant (Figure 18) :

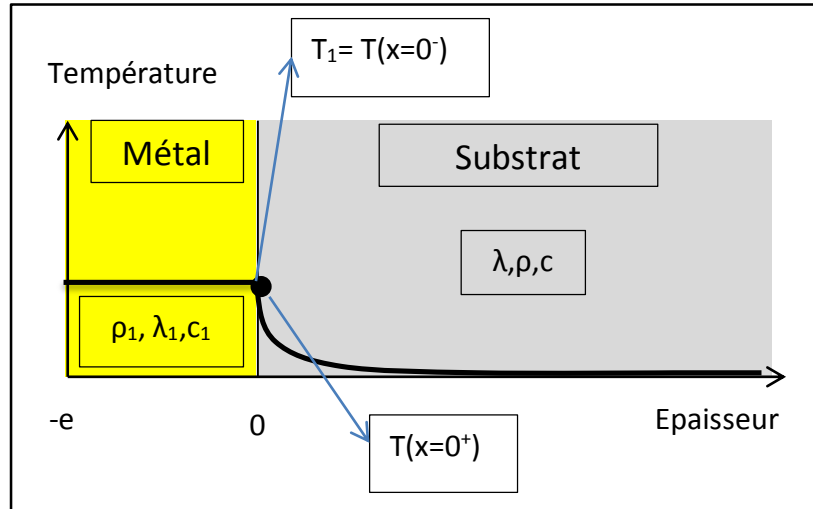


Figure 18 : Schéma de principe des données et hypothèse de la modélisation.

En prenant le phénomène de conduction, on a classiquement :

$$\Phi = -\lambda \cdot S \frac{\partial T}{\partial x} \text{ (Equation 4.20)}$$

En appelant L la longueur constituant l'interface, on a :

$$\Phi = -\frac{\lambda \cdot S}{L} \Delta T \text{ (Equation 4.21)}$$

où  $\varphi$  désigne le flux de chaleur en W,  $\lambda$  la conductivité thermique en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , S la surface concernée par le flux de chaleur en  $\text{m}^2$ , L la longueur de l'interface, et  $\Delta T$  désigne la différence de température.

Dans le cas d'un mur plan, la résistance est donné par :

$$R_{th} = \frac{\lambda \cdot S}{L} = \frac{1}{G} \text{ (Equation 4.22)}$$

Où G désigne la conductance et  $R_{th}$ , la résistance du mur plan.

On a donc la première équation bilan suivante :

$$-\lambda \cdot S \cdot \frac{\partial T}{\partial x}(x = 0^+, t) = G(T_1 - T(x = 0^+, t)) \text{ (Equation 4.23)}$$

La première loi de Fick est ensuite utilisée. Cette loi indique que « *le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration* ». Si on considère un milieu B dans lequel se trouve une espèce A et une surface S, avec une concentration  $C_A(x,y,z,t)$  de l'espèce A, alors  $\vec{J}_A$ , le « vecteur densité de courant de particules A » est défini comme suit :

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_A \text{ (Equation 4.24)}$$

Où  $D_{AB}$  est le coefficient de diffusion de A dans le milieu B.

A une dimension, on a :

$$\vec{J}_{Ax} = -D_{AB} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x} \text{ (Equation 4.25)}$$

Le flux de particules A qui traverse une surface S par unité de temps est noté  $\Phi_A$  :

$$\varphi_A = \iint \vec{J}_A \cdot \vec{dS} \text{ (Equation 4.26)}$$

Après utilisation du théorème de Green-Ostrogradky et simplification, on obtient la deuxième équation bilan suivante (en partant du principe que la concentration décrite dans la loi de Fick représente la température pour nous) :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \text{ (Equation 4.27)}$$

Enfin, si on reprend les équations (4.19) et (4.23) en s'intéressant au métal, on a :

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x}(x = 0^+, t) = -c_1 \rho_1 e \frac{\partial T_1}{\partial t} \text{ (Equation 4.28)}$$

où  $\rho_1$  désigne la masse volumique du métal en  $\text{kg.m}^{-3}$  et  $c_1$  la capacité thermique massique de celui-ci en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $e$  désigne l'épaisseur de la couche métallique en m.

Soit en reprenant les données (4.23 et 4.28) déjà détaillées et avec  $e$  l'épaisseur du film métallique :

$$c_1 \rho_1 e \frac{\partial T_1}{\partial t} = -G(T_1 - T(x = 0^+, t)) \text{ (Equation 4.29)}$$

Pour la suite nous allons utiliser la transformée de Laplace sur les trois équations bilans. On pose  $C_1 = \rho_1 c_1 e$  et  $\alpha = \frac{G}{C_1}$ .

Après application de la transformée de Laplace et simplification, l'équation (4.23) devient :

$$p\tilde{T}_1(p) - T_{10} = -\alpha \left( \tilde{T}_1(p) - \tilde{T}(x = 0^+, p) \right) \text{ (Equation 4.30)}$$

Après application de la transformée de Laplace et simplification, l'équation (4.27) devient :

$$p\tilde{T}(x, p) = D \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial x^2}(x, p) \text{ (Equation 4.31)}$$

Après application de la transformée de Laplace et simplification, l'équation (4.29) devient :

$$A(p) = \frac{G\tilde{T}_1}{\left[ \lambda \cdot \sqrt{\frac{p}{D}} + G \right]} \text{ (Equation 4.32)}$$

En combinant l'équation (4.31) et (4.32), on obtient l'équation suivante :

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{p + \frac{\alpha \cdot \eta \cdot \sqrt{p}}{[\eta \cdot \sqrt{p} + G]}} \text{ (Equation 4.33)}$$

En posant  $\alpha = \frac{1}{\tau_0}$  ;  $\tau_2 = \frac{1}{b^2}$  ; avec  $b = \frac{G}{\eta}$  et  $\tau_2 = \left(\frac{\eta}{G}\right)^2$ , on a alors une équation du second degré :

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}(\sqrt{p} + b)}{\sqrt{p} \left[ (\sqrt{p})^2 + b\sqrt{p} + \alpha \right]} \text{ (Equation 4.34)}$$

Le discriminant de l'équation est alors :

$$\Delta = b^2 - 4\alpha \text{ (Equation 4.35)}$$

Les solutions sont de la forme :

$$X_1 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2} = -x_1 \text{ (Equation 4.36)}$$



$$X_2 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2} = -x_2 \text{ (Equation 4.37)}$$

On peut donc factoriser l'équation (4.32) de la manière suivante en posant  $\tilde{\Theta}(p) = \frac{\tilde{T}_1(p)}{T_{10}}$  :

$$\tilde{\Theta}(p) = \frac{\tilde{T}_1(p)}{T_{10}} = \frac{1}{[(\sqrt{p} + x_1)(\sqrt{p} + x_2)]} + \frac{b'}{\sqrt{p}[(\sqrt{p} + x_1)(\sqrt{p} + x_2)]} \text{ (Equation 4.38)}$$

Or on démontre que :

$$\frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{1}{x_1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p} + x_1} \right] - \frac{1}{x_2} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p} + x_2} \right] \right] = \frac{1}{\sqrt{p}(\sqrt{p} + x_2)(\sqrt{p} + x_1)} \text{ (Equation 4.39)}$$

En appliquant une transformée de Laplace inverse on a :

$$\begin{aligned} \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{1}{x_1} \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p} + x_1} \right] - \frac{1}{x_2} \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p} + x_2} \right] \right] \\ = \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}(\sqrt{p} + x_2)(\sqrt{p} + x_1)} \right] \text{ (Equation 4.40)} \end{aligned}$$

Or, on démontre également que :

$$\mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p} + x_1} \right] = x_1 e^{x_1^2 t} * \operatorname{erfc}(x_1 \sqrt{t}) \text{ (Equation 4.41)}$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p} + x_2} \right] = x_2 e^{x_2^2 t} * \operatorname{erfc}(x_2 \sqrt{t}) \text{ (Equation 4.42)}$$

En appliquant cela, on a :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}(\sqrt{p} + x_2)(\sqrt{p} + x_1)} \right] \\ = \frac{1}{x_2 - x_1} [e^{x_1^2 t} * \operatorname{erfc}(x_1 \sqrt{t}) - e^{x_2^2 t} * \operatorname{erfc}(x_2 \sqrt{t})] \text{ (Equation (4.43))} \end{aligned}$$

Appliquon pour finir une transformée de Laplace inverse sur l'équation (4.36) afin d'avoir la réponse impulsionnelle et l'on a l'équation bilan suivante :

$$\Theta(t) = \frac{T_1(t)}{T_{10}} = \frac{1}{x_2 - x_1} [x_2 * e^{x_2^2 t} * \text{erfc}(x_2 \sqrt{t}) - x_1 * e^{x_1^2 t} * \text{erfc}(x_1 \sqrt{t})] + \frac{b}{x_2 - x_1} [e^{x_1^2 t} * \text{erfc}(x_1 \sqrt{t}) - e^{x_2^2 t} * \text{erfc}(x_2 \sqrt{t})] \quad (\text{Equation 4.44})$$

Où  $\Theta(t) = \frac{T_1(t)}{T_{10}}$  représente la réponse impulsionnelle thermique. On voit finalement dans cette équation que les seuls paramètres qui  $x_1$  et  $x_2$ , les solutions de l'équation du second degré, permettent de factoriser l'équation. Ces paramètres sont liés à  $b$  et  $\alpha$  grâce au discriminant. Or on rappelle que nous avons défini :

$$\tau_1 = \left(\frac{C_1}{\eta}\right)^2 = \frac{1}{\alpha}$$

$$\tau_2 = \frac{1}{b^2} = \left(\frac{\eta}{G}\right)^2$$

$$\tau_0 = \frac{C_1}{G} = \frac{1}{\alpha}$$

Si on détermine alors  $\tau_0$  ou  $\tau_1$  en sachant que  $\eta$  désigne l'effusivité du substrat qui est constante on a alors accès à la conductance  $G$  (liée à  $b$ ) du matériaux. Pour valider l'équation nous avons donc deux paramètres à déterminer qui sont  $\tau_0$  et  $G$  ou  $\tau_1$  et  $G$ . De plus pour faciliter la comparaison,  $\tau_0$  ou  $\tau_1$  étant liés à  $\alpha$ , et  $\alpha$  étant lié aussi à l'effusivité du substrat qui est constante et à  $C_1 = \rho_1 c_1 e$ , lié au métal ; une fois la valeur de  $\alpha$  déterminée par la modélisation, connaissant  $\rho_1$  et  $c_1$ , on peut remonter à l'épaisseur de la couche donnée par la modélisation et la comparer avec la réalité. Si cette épaisseur est la même que celle mesurée par AFM ou réflectivité de rayons X, cela signifiera que la valeur de la conductance est également la bonne.

### 4.3 Partie expérimentale

Pour valider le modèle, nous avons choisi d'étudier le signal de thermoréfectance de couches d'or et de couches de chrome de différentes épaisseurs. Au préalable, nous avons voulu évaluer lors des mesures, l'impact du laser impulsionnel sur nos échantillons. La taille du spot de pompe a été évaluée à 4  $\mu\text{m}$  et celui de la sonde à 1.5  $\mu\text{m}$ . La puissance concentrée sur ces zones peut être vraiment importantes et détériorer dans certains cas l'échantillon. La figure 19 montre la trace laissée sur une surface de chrome de 20 nm déposé sur du silicium pour une puissance laser de 5 mW ( $\lambda=1\ 064\ \text{nm}$ ).

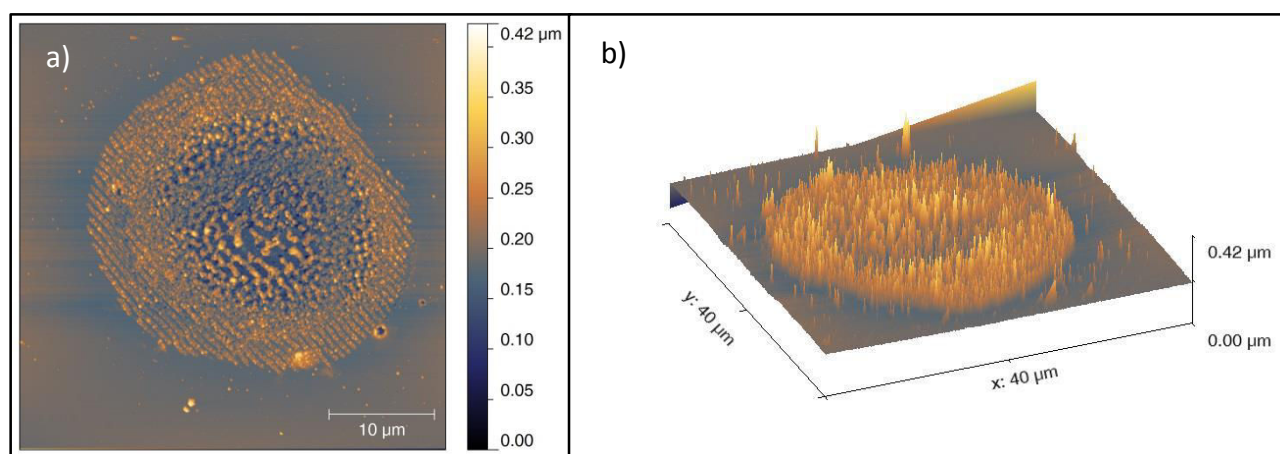


Figure 19 : Image AFM d'un point sur un échantillon de Chrome avec une puissance infra-rouge de 5mW (a) en 2D, b) en 3D).

On observe donc ici clairement une dégradation de la surface de notre échantillon avec probablement une couche d'oxydation du chrome. On voit que la tâche laissée est d'environ 30  $\mu\text{m}$  et le laser a provoqué une augmentation en hauteur de plusieurs centaines de nanomètres. Les stries sont représentatives des interférences qui peuvent avoir lieu lors du chemin optique du faisceau infra-rouge. On voit alors ici que le fait d'envoyer une puissance de 5 mW, conjugué au fait que le laser soit impulsionnel, provoque une dégradation totale de l'échantillon. Compte tenu de ce résultat préliminaire, nous avons dû mener une étude systématique en fonction de la puissance du Laser 1064 nm. Pour cela, nous avons mesuré la puissance reçue juste avant le passage du faisceau dans l'objectif.

Après avoir délimité une zone d'analyse en forme de « U » facilement repérable optiquement (à l'aide du laser infra-rouge à pleine puissance), nous avons effectué des mesures de thermoréflectance sur des zones espacées de 100 micromètres comme le montre la figure 20.

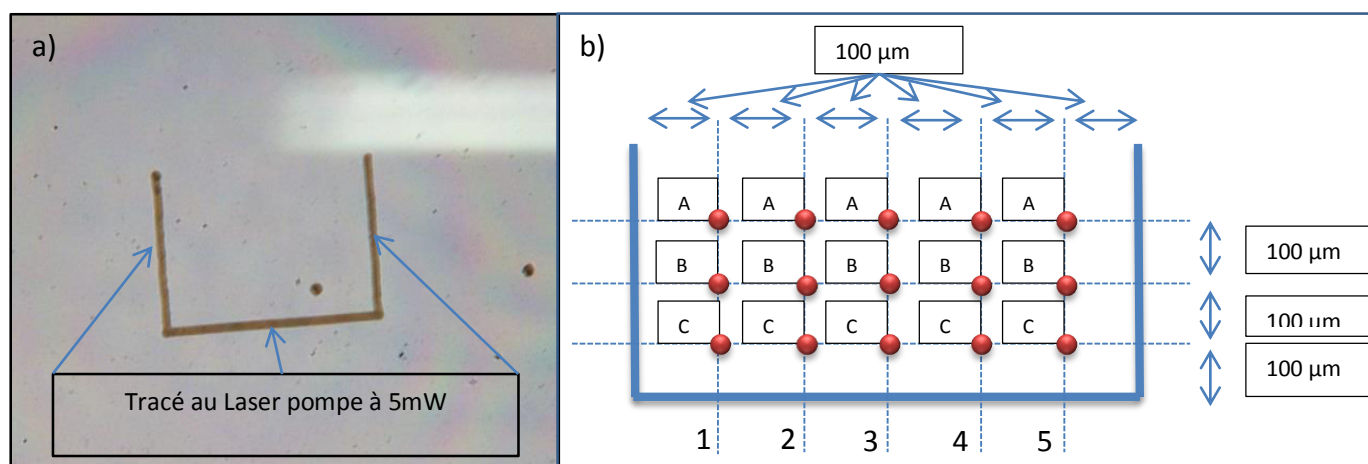


Figure 20 : a) Image optique de la zone délimitée en forme de "U" formé sur la surface de chrome grâce au laser pompe infrarouge à 5 mW et b) schéma de principe de l'expérience mise en place.

Les points de mesure sur les lignes A, B et C ont été enregistrés (figure 20) respectivement avec une puissance de sonde de 2 mW, 3mW et 4mW alors que les lignes 1, 2, 3, 4 et 5 ont été faites avec des puissances pompes de 100 µW, 200 µW, 400 µW, 600 µW, 800 µW. Grâce à notre système AFM grand échantillon (Agilent 5500) couplé à un microscope optique, nous pouvons repérer optiquement un point d'impact et positionner la pointe AFM avec une précision de 2 µm. Cela nous a permis d'avoir accès à toutes les zones irradiées à la surface de l'échantillon après la mesure (Figure 21).

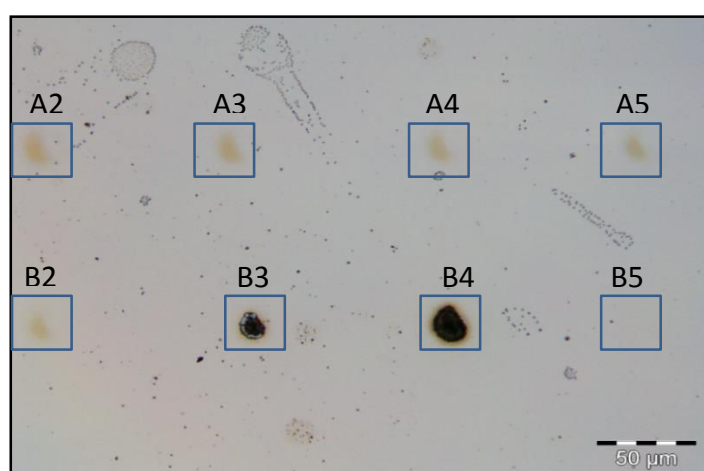


Figure 21 : Image optique de la surface de chrome. Les carrés bleus délimitent les points de mesure de thermoréflectance sur les lignes A et B et des colonnes 2 à 5.

La figure 25 montre de manière assez nette les impacts qu'a subit l'échantillon pour des puissances pompes de plus de 200  $\mu\text{W}$ . Il est à noter ici que B5 est une erreur de mesure puisque le laser infrarouge n'avait pas été rallumé. La ligne C n'est pas montrée ici car les impacts sont aussi importants que sur la ligne B. Seules les mesures faites avec une puissance pompe de 100  $\mu\text{W}$  n'ont pas permis d'observer d'impact sur la surface et c'est pour cela que les points ne sont pas montrés sur la figure 21. On en déduit donc que la puissance pompe ne peut pas dépasser 100  $\mu\text{W}$ . La puissance de la sonde semble avoir peu d'impact à 2mW et permet d'obtenir un signal ; elle sera donc choisie pour les autres mesures. Les images AFM montrent que les marques sont en définitive des bosses de 2 à 3 nm de hauteur pour les impacts avec une puissance de 200  $\mu\text{W}$ . La tâche montre des dimensions proches du spot de la pompe (figure 22). Les autres impacts des autres colonnes n'ont pas tous été regardés en AFM pour suivre l'évolution car cette expérience avait seulement pour but d'observer la présence ou non d'une trace de détérioration sur la surface de l'échantillon lors de la mesure de thermoréfectance. Cependant, un point intéressant serait de suivre l'augmentation de la couche d'oxyde sur les surfaces de chrome en fonction de la puissance laser utilisée. Cela laisse donc à supposer que nous oxydons la surface de chrome pour des puissances élevées. On ne regarde donc plus la conductivité thermique liée au film de chrome dans ce cas mais la conductivité thermique de l'oxyde de chrome. La conductance à l'interface métal/substrat en sera alors modifiée.

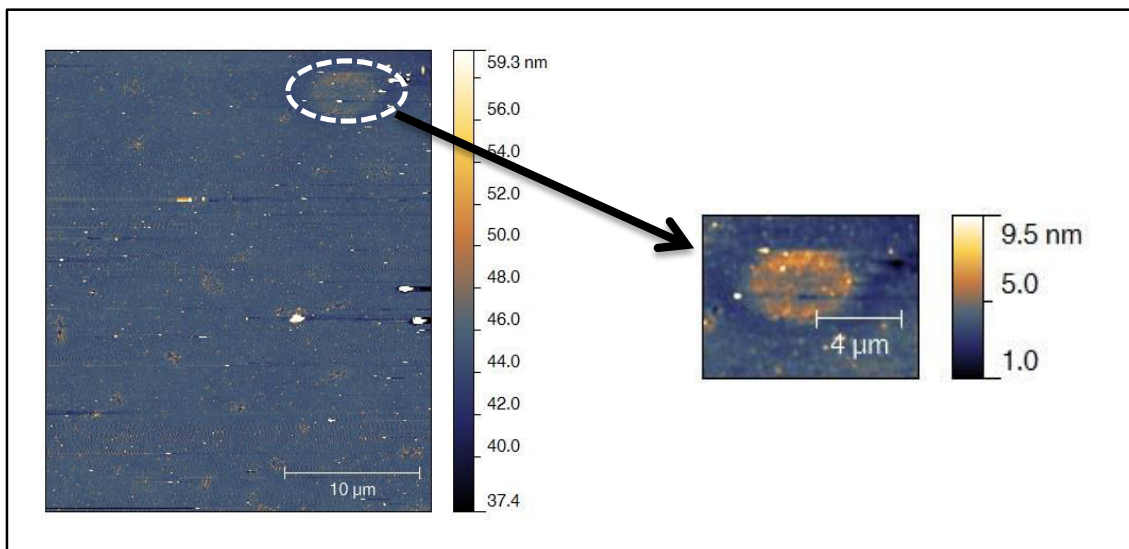


Figure 22 : Image de topographie de l'impact de B2. Le cercle en pointillé a été rajouté pour une meilleure visualisation.

Cette première expérience nous a permis de fixer la puissance de sonde à 2 mW en sachant que la puissance de la pompe ne peut excéder 100  $\mu\text{W}$ . Pour affiner la puissance possible de la pompe sans détérioration, nous avons mené des études en augmentant la puissance de la sonde de 10  $\mu\text{W}$  à 60  $\mu\text{W}$  (suivant les échantillons) en regardant l'amplitude du signal de thermoréfectance sur les échantillons d'or et de chrome. La puissance de la pompe reste elle inchangée à 2 mW.

Nous avons alors déterminé l'amplitude du signal pour chaque mesure et représenté son évolution en fonction de la puissance du laser infra-rouge ( $\lambda=1064\text{ nm}$ ). Si l'échantillon n'est pas modifié par l'impact des irradiations, l'amplitude doit être proportionnelle à la puissance incidente et donc au chauffage induit dans le film. Nous donnons sur la figure 23 un exemple de mesures faites sur un échantillon d'or de 33 nm sur lequel nous avons fait des séries de mesure en augmentant la puissance pompe de 15  $\mu\text{W}$  à 40  $\mu\text{W}$ . L'amplitude a été ensuite extraite pour obtenir le graphique suivant. La courbe en pointillée sert à montrer la linéarité qui existe sur ce graphique au début de l'expérience.

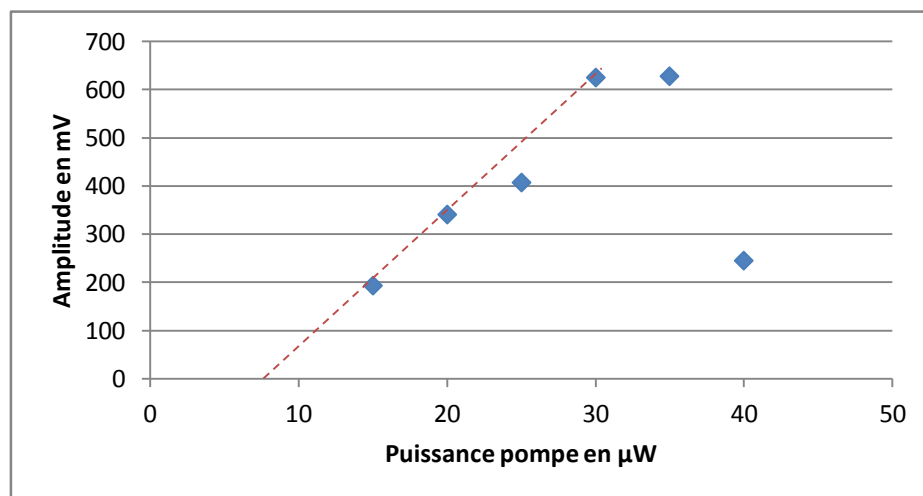


Figure 23 : Evolution de l'amplitude maximale du signal en fonction de la puissance laser de la pompe sur un échantillon d'or d'une épaisseur de 40 nm sur un substrat de verre.

On observe typiquement deux régimes sur la figure 23. Entre 15  $\mu\text{W}$  et 30  $\mu\text{W}$ , on voit que l'évolution de l'amplitude du signal est linéaire en fonction de la puissance de la pompe. A partir de 30  $\mu\text{W}$ , l'amplitude devient constante avant de diminuer pour des puissances plus élevées. A partir du moment où la courbe n'est plus linéaire cela signifie que nous ne sommes plus dans les mêmes conditions expérimentales. En se plaçant en-dessous de cette valeur on s'assure d'être dans des conditions expérimentales adéquates où les irradiations laser ne modifient pas la structure interne du système étudié et la topographie de surface.

Nous avons répété ces travaux sur des substrats de verre et de silicium pour des couches minces d'or d'épaisseurs 16 nm, 33 nm et 42 nm (vérifiée en AFM et réflectivité de rayons X). Les courbes observées ont alors toutes la même tendance pour nos échantillons. Nous observons un premier régime linéaire puis un changement de régime passé une valeur seuil, témoin d'un changement de conditions expérimentales. Nous avons alors choisi une valeur de puissance de la pompe qui était comprise dans les régimes linéaires de tous les échantillons afin de travailler avec des paramètres de puissance uniques pour tous les échantillons. Cette puissance du laser à 1064 nm a alors été fixée à 20  $\mu$ W pour tous les échantillons. Il en est de même pour les échantillons de chrome.

#### 4.4 Comparaison des signaux et analyse.

La figure 24 montre la différence entre un signal de thermoréfectance obtenu sur un substrat en verre et un signal obtenu sur silicium pour 33 nm d'or déposé.

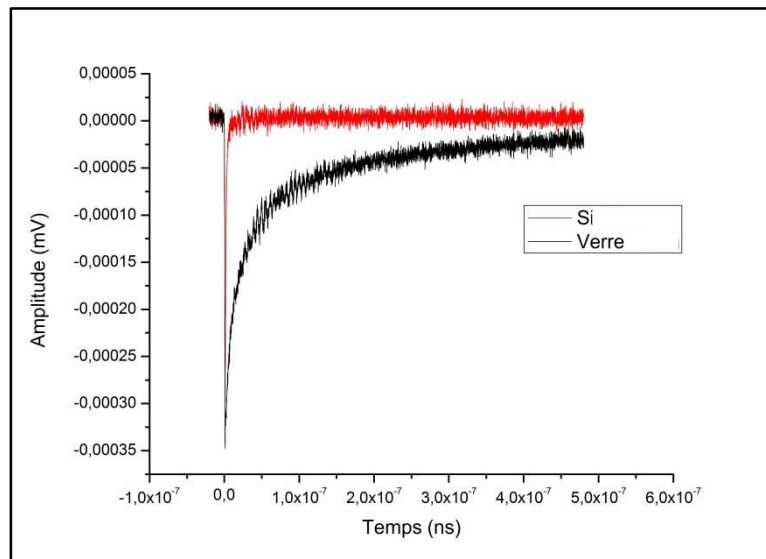


Figure 24 : Comparaison des signaux de thermoréfectance sur différents substrats pour 33 nm d'or déposés avec une puissance à 1064 nm de 20  $\mu$ W.

Qualitativement, on voit clairement une décroissance très rapide du signal sur silicium par rapport au verre. Cela implique que la chaleur se dissipe plus vite lorsque la couche mince d'or est déposée sur du silicium que sur du verre.

Les résultats sur les différentes épaisseurs d'or déposés sur verre sont montrés sur la figure 25.

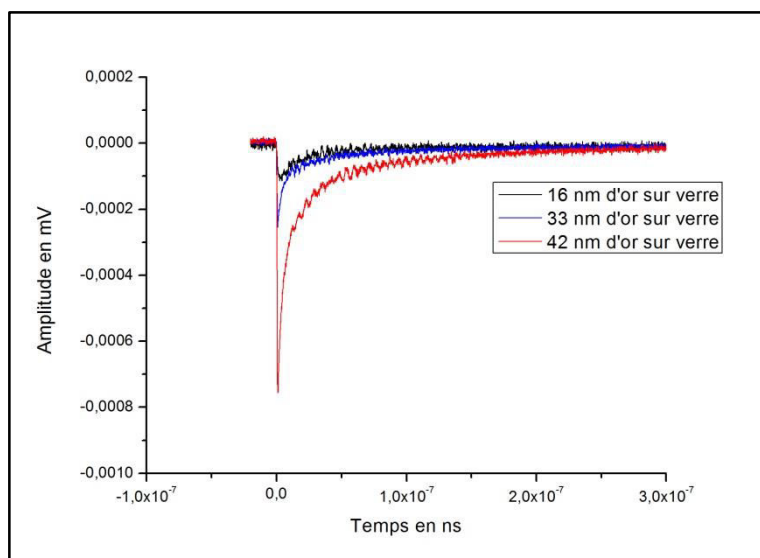


Figure 25 : Signaux de thermoréfectance de différentes épaisseurs d'or sur verre avec une puissance de pompe de 20 μW.

La figure 25 montre l'évolution des signaux obtenus pour une puissance de 20 μW de la pompe sur un substrat en verre pour différentes épaisseurs d'or. On voit que l'amplitude du signal augmente avec l'épaisseur. La décroissance du signal serait donc liée à l'épaisseur et à la conductance du matériau. On voit que toutes les courbes reviennent à leur valeur initiale au bout de 300 ns.

Les premières études, que nous venons de détailler, ont nécessité un temps de travail important à cause de la complexité de l'expérience. En effet, les premières mesures ayant montré un endommagement considérable des échantillons, il nous a fallu trouver une gamme de puissances adéquates pour la mesure. L'AFM s'est révélé, dans notre cas, un outil indispensable pour quantifier les dommages causés lors d'une expérience. Les analyses faites en chaque point nous ont permis de définir un maximum de puissance à employer. Nous avons ensuite affiné cette recherche grâce à l'expérience de thermoréfectance en analysant l'amplitude des signaux obtenus en fonction de la puissance laser de la pompe envoyée sur l'échantillon, pour chaque point de chaque échantillon sur chaque substrat. Cela nous a permis de déterminer une valeur d'utilisation pour les couches d'or et de chrome sur un substrat de verre : 20 μW.



Nous avons pour la suite essayé de modéliser les courbes à l'aide du modèle à une couche décrit en annexe. Ce programme possède deux paramètres à ajuster  $C_1$  et  $G$ . La capacité calorifique est supposée varier avec l'épaisseur donc pour vérifier notre modèle, nous calculons l'épaisseur supposée du film avec la capacité calorifique expérimentale trouvée et la conductance.

Un exemple de simulation est donné sur la figure 26. Nous avons ici un signal de thermoréfectance obtenu sur un échantillon d'or de 33 nm sur verre (courbe rouge). La modélisation est donnée par la courbe bleue. Le signal est ici l'opposé de celui trouvé lors de l'acquisition. Cela est juste une présentation des résultats (on montre une décroissance de la chaleur) mais n'a pas de lien avec un phénomène physique. Le système ayant besoin de converger vers la solution, on fait une estimation des paramètres afin de donner un point de départ pour la modélisation. Ainsi, on prend en compte l'épaisseur trouvée par AFM ou réflectivité de rayons X (ici l'épaisseur était de 33nm). Les autres paramètres physiques utilisés (capacité calorifique, masse volumique, conductivité thermique, effusivité et diffusivité) sont les paramètres de l'or massif et sont directement définis dans le programme. Cela permet alors de faire une estimation de  $\tau_0$  (ici  $\tau_{0e}=19.92$  ns). La modélisation nous donne alors les meilleures valeurs possibles pour modéliser la courbe expérimentale (dans ce cas, on obtient une épaisseur calculée par le programme de 45.25 nm) et une conductance de 9.53 MW/m<sup>2</sup>/K.

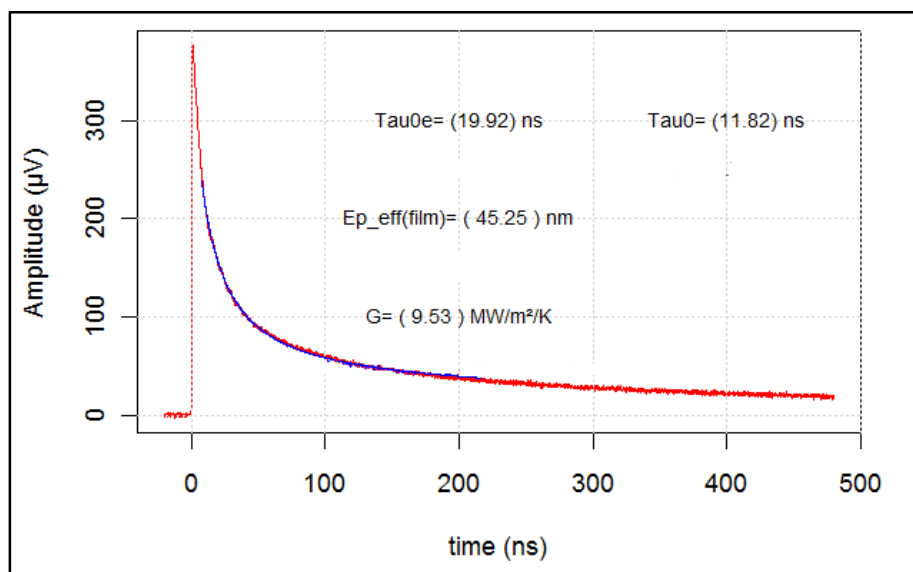


Figure 26 : Courbes expérimentale et calculée du signal de thermoréfectance sur un échantillon composé d'une couche d'or de 40nm sur un substrat de verre.

Ce même travail a été fait sur les différentes épaisseurs de chrome et d'or sur un substrat de verre. Les données relatives au substrat de silicium n'ont pour le moment pas pu être prises en compte car la modélisation ne permet pas de converger vers une solution. Une explication à cela peut être que la décroissance du signal thermique est extrêmement rapide et la sensibilité du programme ne permet pas de décrire pour l'instant un phénomène aussi bref. Le tableau 3 reprend les différents paramètres extraits de la modélisation des courbes de thermoréfectance.

Couche métallique sur verre	Couche d'or	Couche d'or	Couche d'or	Couche de chrome	Couche de chrome	Couche de chrome	Couche de chrome
Epaisseur réelle (nm)	16	33	42	21	42	59	78
Epaisseur Estimée (nm)	13.74	45.25	22.89	56.87	69.11	72.97	96.04
Conductance (MW/m <sup>2</sup> /K)	1.85	9.53	5.06	22.37	20.5	8.77	15.47

**Tableau 3 : Récapitulatif des données réelles liées aux échantillons et des paramètres de modélisation des signaux de thermoréfectance.**

On s'aperçoit dans un premier temps que les épaisseurs d'or réellement déposées sur le substrat sont différentes des épaisseurs données par la modélisation. L'écart entre les épaisseurs réelles et les épaisseurs données par la modélisation varie de 14% au minimum et jusqu'à 171% au maximum. L'écart moyen est donc de 51%. On voit donc ici clairement le problème qui se pose sur la fiabilité de cette estimation de la conductance. En effet, les deux paramètres à ajuster ( $C_1$  lié à l'épaisseur et  $G$ ) sont liés. Donc si l'un est erroné, il est vraisemblable que l'on commette aussi une erreur non négligeable sur la valeur de la conductance. Il ne nous est pas permis pour le moment de pouvoir conclure de manière certaine sur ces expériences. Cependant, ces résultats sont de premiers résultats préliminaires qu'il nous faut vérifier et compléter. Des solutions sont déjà à l'étude pour essayer de comprendre au mieux la divergence entre les valeurs réelles et modélisées de l'épaisseur. Une fois ce problème résolu, nous pourrions travailler sur une estimation de la conductance ayant un pourcentage d'erreur acceptable. Ce projet reste novateur car c'est la première fois à notre connaissance que des mesures de conductance sont faites avec ce type de lasers. Le projet est avancé puisque nous avons modifié le banc de mesure pour travailler de manière non-destructive sur les échantillons et les courbes obtenues montrent des différences entre

elles. Cependant, il nous faut encore approfondir la modélisation pour extraire des paramètres significatifs.

## ***5 Conclusion***

Nous avons donc montré dans ce dernier chapitre, les effets très importants de la modification structurale des assemblages hybrides d'épaisseur nanométrique sur les propriétés physiques comme l'ont montré les variations de la résistance électrique de surface. En effet, la variation de la température de dépôt permet de passer d'un système électrique conducteur à basse température à un système électrique isolant à haute température, notamment dû à la présence d'une couche de polystyrène en surface. Le contrôle de la température permet d'ajuster la résistance électrique de surface souhaitée.

Les paramètres optiques sont également modifiés de manière importante. On observe un effet d'exaltation Raman avec la variation de la température de dépôt d'or.

Nous avons en plus initié des expériences qui ont montré leur premier résultat concernant l'accès à la conductance des échantillons. Nous sommes désormais capables de noter des différences sur les courbes obtenues mais il nous faut encore approfondir la modélisation pour extraire des paramètres significatifs. Il faut cependant noter et rappeler que ce type d'expérience avec des lasers nanosecondes ne s'est jamais fait auparavant. Elle a donc le mérite d'ouvrir une nouvelle voie dans l'étude des phénomènes de conductivité thermique.

1. Heaney, M.B., *The measurement, Instrumentation and Sensors Handbook*. CRC Press: Boca Raton, FL, 1999.
2. Siniscalco, D., et al., *Statistical Analysis of Mounded Surfaces: Application to the Evolution of Ultrathin Gold Film Morphology with Deposition Temperature*. Langmuir, 2012. **29**(2): p. 717-726.
3. Zhang, X., et al., *Grain boundary resistivities of polycrystalline Au films*. EPL (Europhysics Letters), 2011. **96**(1): p. 17010.
4. Yajadda, M.M.A., K.H. Müller, and K. Ostrikov, *Effect of Coulomb blockade, gold resistance, and thermal expansion on the electrical resistance of ultrathin gold films*. Physical Review B, 2011. **84**(23): p. 235431.
5. Sun, Z., J. Lü, and X. Song, *Microstructure and electrical properties of ultrathin gold films prepared by DC sputtering*. Vacuum, 2010. **85**(2): p. 297-301.
6. Bhushan, B., *Nano- to microscale wear and mechanical characterization using scanning probe microscopy*. Wear, 2001. **251**(1–12): p. 1105-1123.
7. Fleischmann, M., P.J. Hendra, and A.J. McQuillan, *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*. Chemical Physics Letters, 1974. **26**(2): p. 163-166.
8. Jeanmaire, D.L. and R.P. Van Duyne, *Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1977. **84**(1): p. 1-20.
9. Kneipp, K., et al., *Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*. Physical Review Letters, 1997. **78**(9): p. 1667-1670.
10. Nie, S. and S.R. Emory, *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*. Science, 1997. **275**(5303): p. 1102-1106.
11. Kneipp, K., et al., *Detection and identification of a single DNA base molecule using surface-enhanced Raman scattering (SERS)*. Physical Review E, 1998. **57**(6): p. R6281-R6284.
12. Bjerneld, E.J., P. Johansson, and M. Käll, *Single Molecule Vibrational Fine-structure of Tyrosine Adsorbed on Ag Nano-Crystals*. Single Molecules, 2000. **1**(3): p. 239-248.
13. Xu, H., et al., *Spectroscopy of Single Hemoglobin Molecules by Surface Enhanced Raman Scattering*. Physical Review Letters, 1999. **83**(21): p. 4357-4360.
14. Kneipp, K., et al., *Population Pumping of Excited Vibrational States by Spontaneous Surface-Enhanced Raman Scattering*. Physical Review Letters, 1996. **76**(14): p. 2444-2447.
15. Xu, H., et al., *Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering*. Physical Review E, 2000. **62**(3): p. 4318-4324.
16. Nordlander, P., et al., *Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers*. Nano Letters, 2004. **4**(5): p. 899-903.
17. Zhu, Z., T. Zhu, and Z. Liu, *Raman scattering enhancement contributed from individual gold nanoparticles and interparticle coupling*. Nanotechnology, 2004. **15**(3): p. 357.
18. Djaoued, Y., et al., *Micro-Raman Spectroscopy Study of Colloidal Crystal Films of Polystyrene-Gold Composites*. Applied Spectroscopy, 2007. **61**(11): p. 1202-1210.
19. von Maltzahn, G., et al., *SERS-Coded Gold Nanorods as a Multifunctional Platform for Densely Multiplexed Near-Infrared Imaging and Photothermal Heating*. Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.), 2009. **21**(31): p. 3175-3180.
20. Compagnini, G., B. Pignataro, and B. Pelligra, *Nanomorphology and SERS activity in plasma prepared silver surfaces*. Chemical Physics Letters, 1997. **272**(5–6): p. 453-458.
21. Ping, P., et al., *Thermal behaviour analysis of lithium-ion battery at elevated temperature using deconvolution method*. Applied Energy, 2014. **129**(0): p. 261-273.
22. Liu, R., et al., *Numerical investigation of thermal behaviors in lithium-ion battery stack discharge*. Applied Energy, 2014. **132**(0): p. 288-297.
23. Handel, P., et al., *Thermal aging of electrolytes used in lithium-ion batteries – An investigation of the impact of protic impurities and different housing materials*. Journal of Power Sources, 2014. **267**(0): p. 255-259.

24. Daly, B.C., et al., *Optical pump and probe measurement of the thermal conductivity of low-k dielectric thin films*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(10): p. 6005-6009.
25. Daly, B.C., et al., *Optical pump-and-probe measurement of the thermal conductivity of nitride thin films*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(7): p. 3820-3824.
26. Frétigny, C., et al., *Thermal insulating layer on a conducting substrate. Analysis of thermorefectance experiments*. Journal of Applied Physics, 2012. **111**(8): p. -.
27. Touzelbaev, M.N., et al., *Thermal characterization of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattices*. Journal of Applied Physics, 2001. **90**(2): p. 763-767.
28. Capinski, W.S., et al., *Thermal-conductivity measurements of GaAs/AlAs superlattices using a picosecond optical pump-and-probe technique*. Physical Review B, 1999. **59**(12): p. 8105-8113.

# Conclusions

---

et perspectives

---

Le travail effectué au sein de cette thèse a contribué à la compréhension des propriétés physiques d'assemblages hybrides polymère/métal d'épaisseur nanométrique en étudiant le comportement structural, mécanique, électrique et optique en fonction des conditions de préparation et plus particulièrement de la température du substrat. Nous avons donc été amenés à étudier plusieurs problématiques et mis en œuvre de nombreuses techniques de caractérisation afin de mieux comprendre les propriétés physiques de ces assemblages de très faibles épaisseurs. En effet, face à la miniaturisation croissante des systèmes, il nous a semblé nécessaire de nous intéresser aux changements des propriétés physiques d'assemblages hybrides polymère/métal lorsqu'ils sont d'épaisseur nanométrique. Ces propriétés étant fortement liées au mode de croissance des films d'or et donc indirectement aux méthodes de dépôts mises en œuvre, nous nous sommes plus particulièrement focalisés sur l'effet de la température du substrat sur les propriétés physiques d'un assemblage hybride polystyrène/or.

Afin de pouvoir caractériser précisément les modes de croissance des films d'or, nous avons développé une méthode d'analyse statistique d'image AFM, décrite dans le chapitre 2, qui permet de caractériser quantitativement et de manière très efficace, par rapport aux méthodes communément utilisées, des surfaces granulaires. Cette nouvelle méthode appelée « IDF » (Interfacial Differential Function) permet de déterminer précisément les dimensions caractéristiques de la topographie d'une surface constituée d'îlots ou de grains telles que la taille des grains, les distances inter-grains ainsi que la périodicité des grains. Cette méthode statistique a été appliquée avec succès sur des échantillons constitués d'une couche d'or de 10 nm d'épaisseur, déposé sur du silicium à différentes températures (entre 24 et 220°C). L'analyse a permis de montrer que l'augmentation de la température du substrat lors du dépôt produisait une augmentation de la hauteur des grains, contrairement à ce qui était reporté dans la littérature, et conduisait de fait, à une augmentation de la rugosité. Cette méthode offre des perspectives intéressantes pour la caractérisation de surfaces métalliques mais également pour toutes celles constituées de grains.

Nos travaux se sont ensuite focalisés sur l'étude des transitions structurales des assemblages hybrides nanométriques en fonction de la température de dépôt. Les modifications ont été suivies en particulier par AFM, réflectivité de rayons X et microscopie électronique à transmission. Ces études nous ont permis de mettre en évidence l'influence des propriétés thermiques du polymère sur la structure de l'assemblage hybride. L'étude de

la rugosité (par AFM) a montré une augmentation importante de ce paramètre au voisinage de la température de transition vitreuse. L'apparition de ce pic de rugosité au voisinage de la  $T_g$  n'a, à notre connaissance, jamais été étudiée, nous comptons étudier ce phénomène sur des assemblages avec des polymères de différentes  $T_g$  et différentes épaisseurs pour pouvoir éventuellement mettre en évidence un nouveau moyen de mesurer la  $T_g$  de film mince polymère et étudier l'effet du confinement sur cette propriété. L'étude par réflectivité de rayons X montre clairement une modification de la structure interne de l'assemblage avec l'augmentation de la température de dépôt qui passe d'un système en couches distinctes à basse température vers un système composite or/polymère à plus haute température. Nous avons montré que plus la température augmentait, plus le polymère pouvait remonter en surface jusqu'à englober complètement la couche d'or. Les images de TEM que nous avons faites ont montré qu'à haute température, la couche d'or n'en est plus une mais que nous sommes en présence de nanoparticules d'or dont la taille varie entre 10 et 20 nm et qui sont englobées dans la matrice polymère. Cette évolution est progressive ce qui laisse la possibilité de pouvoir moduler la morphologie de surface et par conséquent les propriétés physiques des systèmes, grâce aux conditions de préparation.

La modification de la structure interne de l'assemblage en fonction des conditions de préparation ayant obligatoirement des implications importantes sur les propriétés du système, nous avons alors étudié l'impact de la modification structurale sur les propriétés mécaniques, électriques, optiques et thermiques des assemblages. L'étude des propriétés électriques de surface ont été menées par AFM grâce à un nouvel équipement, le Résiscope qui permet de mesurer l'évolution de la résistance de surface sur plusieurs ordres de grandeur. Ces mesures ont permis de montrer qu'à chaque changement de structure observé est associé un changement de résistance électrique de surface. Le système passe d'un état conducteur à faible température à un état isolant à haute température de manière progressive due au passage progressif du polymère en surface de l'assemblage.

L'un des principaux inconvénients de l'or sur silicium est le fait qu'il adhère très peu. Nous avons donc fait des études d'adhésion grâce au « nanoscratching » sur deux systèmes (Si/Or et Si/PS/Or) pour l'adhésion. Nous avons montré que sur le système Si/Or, une force de 1600 nN provoque une délamination complète de la couche d'or. En opposition, le système Si/PS/Or résiste mieux puisqu'aucune délamination n'est observée. Il est cependant possible d'enlever la totalité de la couche d'or par nanoscratching (sans provoquer de délamination) en



appliquant au minimum une force de 3 400 nN pour les échantillons faits à basse température. Nous avons aussi montré que la température avait un rôle important à jouer. En effet, nous avons comparé des échantillons entre des températures comprises entre 0°C et 50°C (systèmes où l'on a bien une couche d'or en surface et non pas un mélange polymère/or) et l'étude a montré que plus la température augmentait, plus la force nécessaire pour retirer la totalité de la couche d'or était importante (3400 nN à 0°C contre 4400 nN à 50°C). Cela montre clairement que le substrat polymère empêche la délamination du film d'or du fait d'une meilleure adhérence.

Parmi les propriétés physiques importantes pouvant être modifiées par le changement de structure de l'assemblage, toutes non pas pu être étudiées comme par exemple les propriétés optiques (réflectance notamment), mais cette étude sera réalisée prochainement.

Nous avons en revanche révélé un phénomène d'exaltation optique par Raman avec l'élévation de la température de dépôt. Cette étude a nécessité une étude complémentaire sur l'effet non-linéaire de la spectroscopie Raman (mise en annexe) où nous avons montré que si on souhaite comparer des résultats réalisés par différentes équipes et que la puissance laser utilisée n'est pas la même, la valeur seuil du laser à gaz utilisé joue un rôle primordial pour décrire les variations d'intensité en fonction de la puissance utilisée. En combinant, cet effet lié à l'échantillon et à l'utilisation de substrat contenant une couche d'oxyde les facteurs d'amplification pourraient être très importants. Cette étude d'exaltation Raman observée sur des substrats de polymère sur lesquels nous avons déposé de l'or montre que des substrats flexibles à faible coût pourraient être utilisés pour détecter des particules par effet SERS. Nous pensons valider prochainement cette hypothèse via la détection de faibles concentrations de molécules de référence telle que le cristal violet.

Pour finir, afin d'étudier le comportement thermique de nos échantillons nous avons souhaité développer une méthode de mesure par une technique pompe-sonde en utilisant des lasers nanosecondes. Pour cela, nous avons menés des études sur des systèmes modèles : substrats en verre et silicium sur lesquels est déposée une couche mince d'or ou de chrome. Un modèle analytique a été développé permettant de contrôler l'épaisseur de la couche déposée et d'obtenir la conductance de celle-ci. Ce modèle simple prend en compte une couche métallique déposée sur un substrat. Les premières expériences effectuées nous ont permis d'obtenir des signaux exploitables tout en limitant la puissance du laser pompe. Des mesures AFM ont en effet montré les dégâts provoqués par une puissance trop importante sur des

films aussi peu épais. Des études ont été menées pour permettre de connaître les puissances utilisables pour obtenir un signal sans détériorer l'échantillon. Les premiers tests menés nous ont permis de mettre en évidence des différences sur les courbes de thermoréfectance entre les substrats utilisés mais aussi en fonction des métaux et de leurs épaisseurs (entre 20 nm et 60 nm). A l'heure actuelle, le modèle utilisé n'est pas satisfaisant. Ceci est en partie dû au fait que le modèle utilise des paramètres physiques des matériaux massiques car ceux des films minces sont inconnus. L'analyse complète et précise de ces courbes obtenues reste donc la partie la plus importante du travail à terminer. Les premiers résultats expérimentaux montrent des différences de propriétés thermiques entre les différents échantillons mais une étude complète doit être réalisée pour permettre d'analyser précisément ces résultats. Ce travail a donc permis de répondre à certaines questions concernant l'origine des variations des propriétés physiques des assemblages en fonction de la température. Mais il a également mis en avant des pistes de recherches intéressantes pour la suite et qui seront certainement suivies au sein de l'IMMM.



# Annexes

---

# **1 Etude de la non-linéarité de l'intensité Raman**

## **1.1 Introduction**

Nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les surfaces d'or sont très utilisées dans les domaines électroniques ou optiques et leurs propriétés dépendent de la morphologie de la surface. Nous avons montré que le changement de température pouvait modifier la topographie de la surface avec un changement de forme et de taille de grains (chapitre 2) ou pouvait aussi modifier la structure interne de l'assemblage Si/PS/Or (chapitre 3) ainsi que les propriétés électriques (chapitre 4).

Les techniques optiques sont particulièrement intéressantes dans bon nombre de domaines, que nous allons détailler, grâce à leurs propriétés d'analyse sans contact. En effet, les domaines nécessitant des méthodes d'analyse rapide, efficace et non destructive sont de plus en plus nombreux ces dernières années. La technique Raman est alors particulièrement bien adaptée à ce type d'expériences. Elle est très utilisée pour détecter des traces de drogue ou d'explosifs [1] ou dans les investigations criminelles [1]. Le domaine alimentaire est aussi très intéressé pour contrôler rapidement la qualité des produits ainsi que la présence de molécules en faibles concentrations dans les produits [2-4]. La technique présente l'avantage d'être non-destructive pour l'échantillon et permet la détection de polluants ou de molécules en très faible concentration [5-8], et les domaines d'utilisation sont très variés : le médical [9, 10], la sécurité [11], les études environnementales [12-14] ou enfin le contrôle alimentaire [2, 15].

La spectroscopie Raman nécessite d'irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau Laser. La focalisation de la radiation incidente se fait à travers l'objectif d'un microscope dans le cas de la micro-spectrométrie Raman. Bien que l'un des intérêts de cette technique tienne à l'analyse non-destructive des propriétés vibrationnelles des molécules, les spectres Raman peuvent être modifiés par différents paramètres que nous allons décrire. En effet, en fonction de la puissance laser utilisée et de l'absorption des matériaux, la focalisation de la radiation incidente peut provoquer localement un échauffement de l'échantillon voire conduire à une modification structurale ou chimique de la zone étudiée. En effet, des études récentes ont montré que les températures induites sous l'objectif d'un microscope peuvent être très élevées à cause tout d'abord des défauts dans la matière (visible par des modifications de la

ligne de base) et ensuite induire des transitions de phase du matériaux absorbant ou de la matrice hôte [16].

Ces phénomènes dépendent de la nature de l'échantillon et des conditions expérimentales. Certains expérimentateurs font tourner l'échantillon durant la mesure pour s'assurer que le solide ne subisse pas de transition [17] pendant la mesure et certaines études comme celles liées au milieu pharmaceutique requièrent des précautions (faibles puissances) afin de s'assurer que l'on étudie la bonne molécule sans la dégrader, comme dans le cas de dosage. De plus, on voit également ici l'importance qu'il y a à pouvoir comparer des analyses réalisées à faible puissance et un temps d'exposition long avec des expériences réalisées avec des temps plus courts mais à des puissances plus élevées.

D'autres paramètres comme la longueur d'onde utilisée [18] a un rôle important à cause de l'absorption du matériau à une longueur donnée. Le choix de la longueur d'onde aura donc une incidence sur le spectre de diffusion et le comportement du matériau.

Plusieurs types de laser existent comme ceux à diode ou à gaz ( $\text{Nd}^{3+}$  :YAG, He :Ne ou Argon :Krypton) et nous avons souhaité savoir si l'utilisation d'un type ou de l'autre pouvait affecter la mesure Raman. Dans le cadre d'un travail préliminaire, nous avons souhaité vérifier tout d'abord l'impact de la puissance laser et du temps de mesure sur l'analyse quantitative des résultats Raman. Pour cette étude, nous avons utilisé deux types de spectromètre et de sources laser. Surpris dans nos résultats par des effets non-linéaires entre spectromètres, nous avons dû étudier ces phénomènes et nous avons choisi de travailler sur un échantillon de silicium 550 microns d'épaisseur (comme substrat modèle) et sur un échantillon de polystyrène de plusieurs microns d'épaisseur.

## **1.2 Préparation.**

Pour effectuer les mesures, nous avons utilisé du silicium (100) intrinsèque (non-dopé) sans nettoyage. Nous avons mené des études en polarisation en plaçant l'échantillon à  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$  par rapport aux arrêtes de l'échantillon (Figure 1).

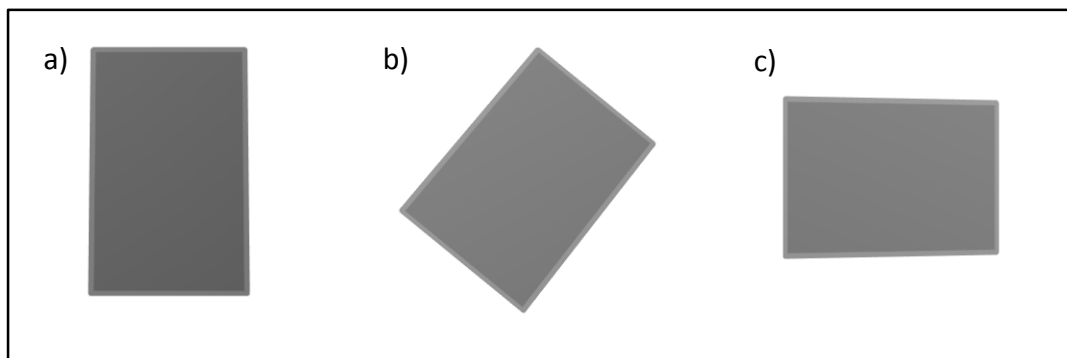


Figure 1 : Schéma du positionnement de l'échantillon de silicium (il s'agit du même pour le polystyrène) à 0°C (a)), à 45° (b)) et à 90° (c)).

Le polystyrène utilisé provient d'une boîte de Pétri que nous avons coupée et nettoyée au Soxhlet en utilisant de l'éthanol chauffé à 80°C. Ce nettoyage à reflux a été fait pendant 3 heures avant de sécher l'échantillon à l'air.

Les études Raman ont été effectuées sur un spectromètre T 64000 Jobin-Yvon/Horiba équipé d'un réseau de diffraction de 600 lignes par mm et d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Le spectre Raman est enregistré après le passage rétrodiffusé du faisceau dans un microscope Olympus (Bx41) avec un objectif x100. Les longueurs d'onde du faisceau incident de 514.5 nm et de 647 nm proviennent d'un Laser à gaz Argon/Krypton (Cohérent, Innova). La taille du spot du Laser a été estimée à 8  $\mu\text{m}$  et la résolution spectrale est de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Tous les spectres ont été enregistrés deux fois sur une plage de 300 à 1 500  $\text{cm}^{-1}$ .

D'autres mesures ont été réalisées sur un spectromètre In Via de chez Renishaw en irradiant les échantillons avec un faisceau incident polarisé de 514.5 nm provenant d'un laser argon (Modulaser Argon). Le spectromètre est équipé d'un filtre « NExt » (Near-Excitation Tunable) pour l'analyse des basses fréquences (en-dessous de 10  $\text{cm}^{-1}$ ). Un microscope optique avec un objectif x100 a été utilisé pour focaliser le faisceau sur l'échantillon avec un spot de 2  $\mu\text{m}$ .

### **1.3 Impact du type de Laser à gaz sur la mesure.**

Pour cette étude, afin de s'affranchir de tout problème de chauffage et de modification d'échantillon nous avons travaillé durant des temps d'acquisition très courts et à très faibles puissances.

La figure 2 présente les spectres Raman du silicium et du polystyrène faits à 647 nm sur un Laser à gaz, Argon/Krypton (Ar/Kr), au Mans.

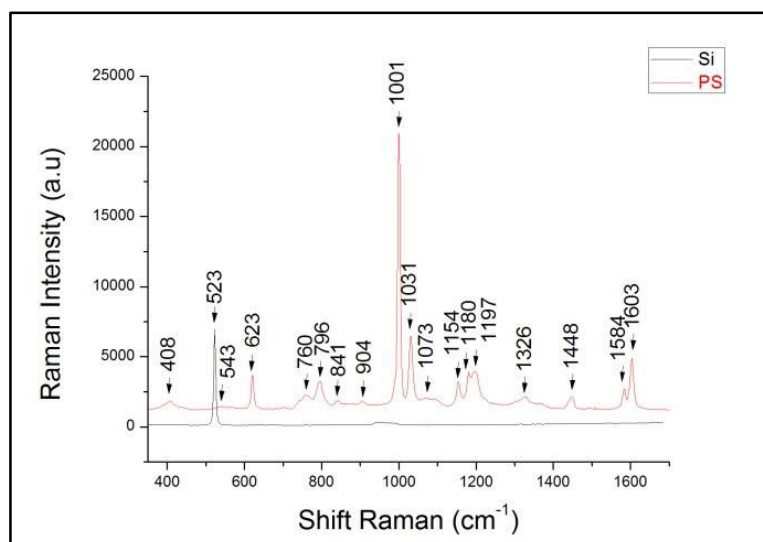


Figure 2 : Spectres Raman du silicium et du polystyrène fait à 647 nm.

L'attribution des pics a été faite en se basant sur les travaux d'Anema et al. [19]. Le tableau 1 suivant reprend les valeurs des fréquences caractéristiques que les auteurs ont démontrées avec les symétries correspondantes. Afin de comparer notre travail au leur, nous avons repris les valeurs que nous avons trouvées.

Position des pics du polystyrène (sans effet SERS) en $\text{cm}^{-1}$	Position des pics du polystyrène provenant de notre boîte de Pétri, en $\text{cm}^{-1}$	Affectation des symétries.
407	408	$16aA_2\alpha_{xy}$ et C-C-C
543	543	In-plane ring-to-chain bending/rocking
623	623	$6bB_2\alpha_{yz}$
761	760	$11B_1\alpha_{xz}$
796	796	$1A_1\alpha_{xx}\alpha_{yy}\alpha_{zz}$
841	841	$10aA_2\alpha_{xy}$ et $\gamma\text{CH}_2$
904	904	$17bB_1\alpha_{xz}$
1002	1001	$12A_1\alpha_{xx}\alpha_{yy}\alpha_{zz}$
1032	1031	$18aA_1\alpha_{xx}\alpha_{yy}\alpha_{zz}$
1073	1073	$18bB_2\alpha_{yz}$
1156	1154	$15B_2\alpha_{yz}$
1183	1180	$9aA_1\alpha_{xx}\alpha_{yy}\alpha_{zz}$
1196	1197	$13A_1\alpha_{xx}\alpha_{yy}\alpha_{zz}$
1326	1326	$14B_2\alpha_{yz}$
1448	1448	$19bB_2\alpha_{yz}$ et $\delta - \text{CH}_2$
1583	1584	$8bB_2\alpha_{yz}$
1600	1603	$8aA_1\alpha_{xx}\alpha_{yy}\alpha_{zz}$

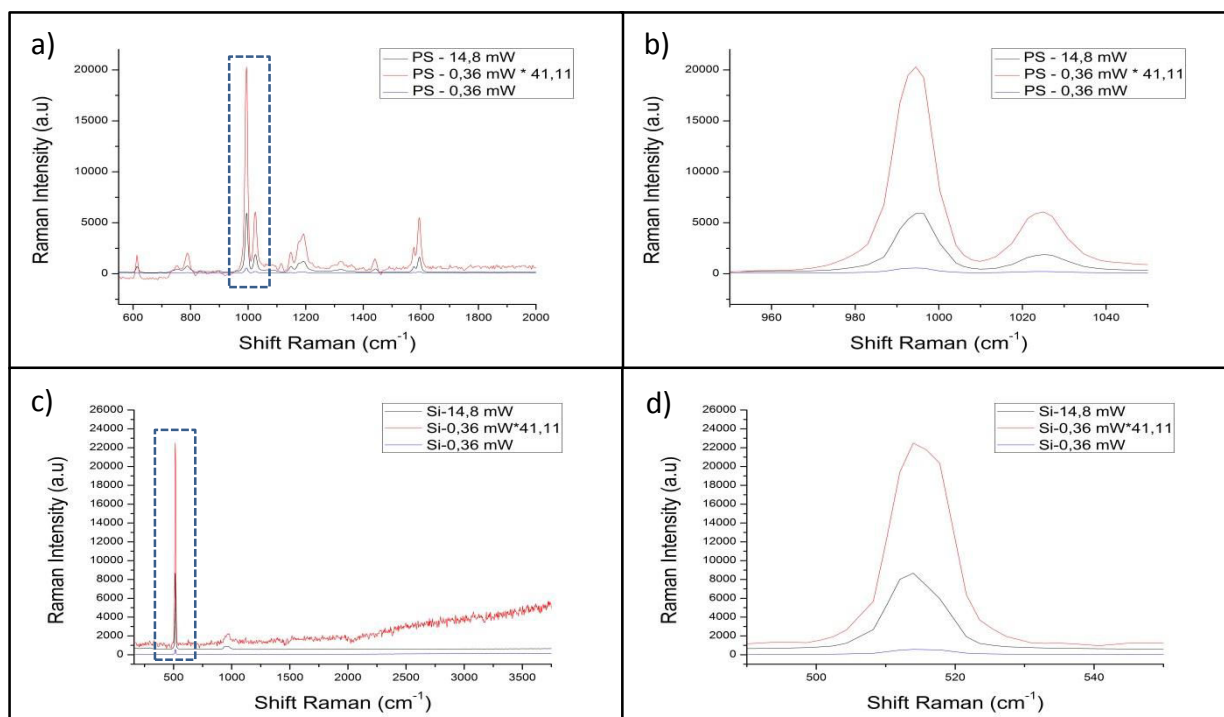
Tableau 1 : Attribution des pics par Anema et al. [19] ainsi que l'attribution de la symétrie associée. Les valeurs des fréquences des pics que nous avons trouvées sont notées colonne 2 pour comparaison.



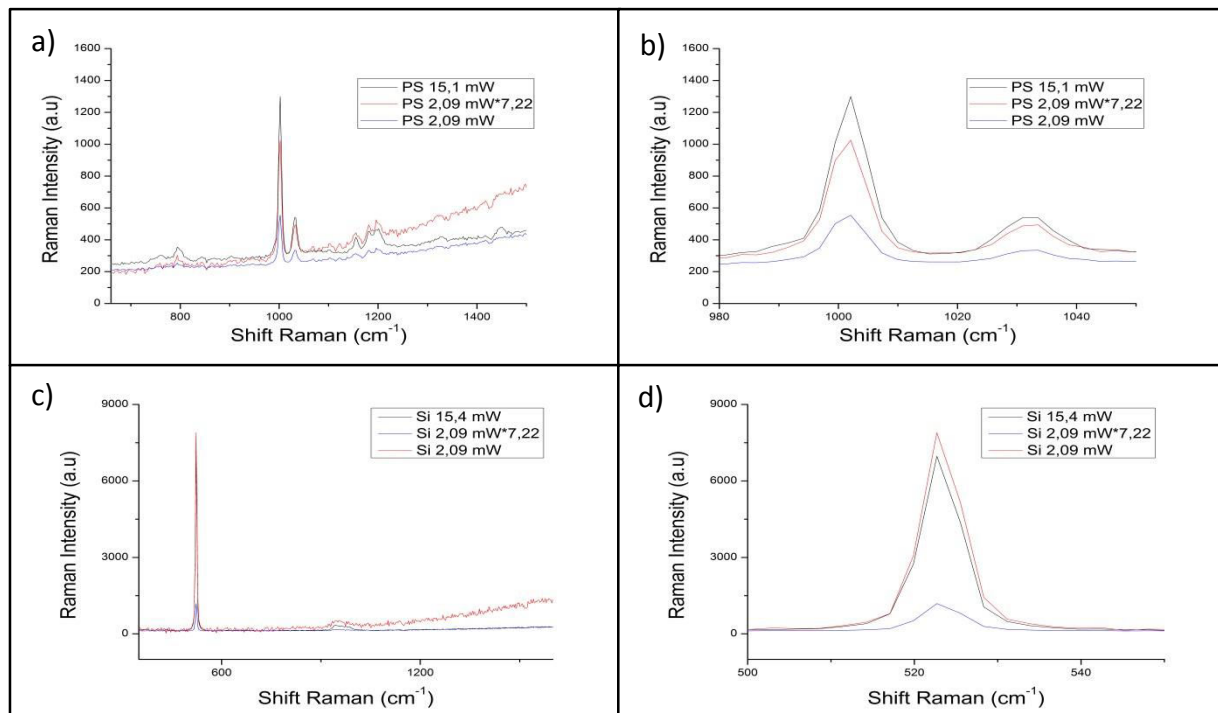
Nous avons enregistré des spectres Raman du PS et du silicium à 5 mW et à 20 mW pour une radiation incidente à  $\lambda=514.5$  nm pendant 20s telle manière à conserver une proportionnalité entre temps et puissance. Les puissances laser données dans le manuscrit sont celles du boîtier lorsqu'aucune autre indication n'est donnée. La mesure de ces puissances en sortie de Laser a été effectuée à l'aide d'un puissance-mètre et les puissances affichées étaient respectivement de 0.36 mW et 14.8 mW. Pour compléter notre étude nous avons également procédé à un changement de longueur d'onde sur ce même Laser à gaz (Argon/Krypton). Nous avons alors modifié la longueur d'onde pour obtenir un faisceau incident à  $\lambda=647$  nm. Les puissances affichées au puissance-mètre en sortie de Laser étaient alors respectivement de 2.09 mW et 15.4 mW avec un temps de mesure de 20s.

Ainsi pour chaque matériau (silicium et PS) nous avons deux spectres enregistrés (un à 5 mW pendant 20s et un autre à 20 mW pendant 20s) pour  $\lambda=514.5$  nm et  $\lambda=647$  nm. Dans cette configuration, on s'attend à ce que les intensités Raman soient proportionnelles au rapport des puissances du faisceau incident et par conséquent à  $14.8/0.36=41.11$  (ou 4 si nous avons pris les valeurs affichées sur le boîtier du Laser à  $\lambda=514.5$  nm. Afin de vérifier cette proportionnalité, nous avons multiplié la courbe enregistrée à 5 mW (14.8 mW en sortie Laser) par ce coefficient et affiché le résultat sur le même graphique. De même, nous avons répété la même expérience à  $\lambda=647$  nm. On s'attend dans ce cas à ce que l'intensité Raman soit proportionnelle au rapport des puissances  $15.4/2.09=7.37$ . Nous avons alors multiplié la courbe enregistrée à 5 mW (14.8 mW en sortie Laser) par ce coefficient (Figure 3).

Dans le cas où l'intensité est proportionnelle à la puissance du faisceau (sachant que c'est le seul paramètre qui soit modifié à chaque expérience), la courbe modélisant l'intensité Raman à  $\lambda=514.5$  nm à la puissance en sortie de Laser de 14.8 mW et celle représentant la courbe faite à 0.36 mW (en sortie de Laser) multipliée par le coefficient doivent être superposables. Il en va de même à  $\lambda=647$  nm pour la courbe faite à 15.4 mW (puissance en sortie de laser) et celle faite 2.09 mW (en sortie de laser) multipliée par 7.37 (Figure 5). Cependant, nous observons sur la figure 3 que cela n'est pas le cas. Que ce soit sur silicium ou polystyrène (les conditions de mesures étant les mêmes), les courbes obtenues ne se superposent pas. Afin de confirmer cela, nous avons fait un zoom sur un pic caractéristique de chaque échantillon. Nous avons choisi les deux pics à  $1001$  et  $1031\text{ cm}^{-1}$  pour le polystyrène et celui à  $523\text{ cm}^{-1}$  pour le silicium.



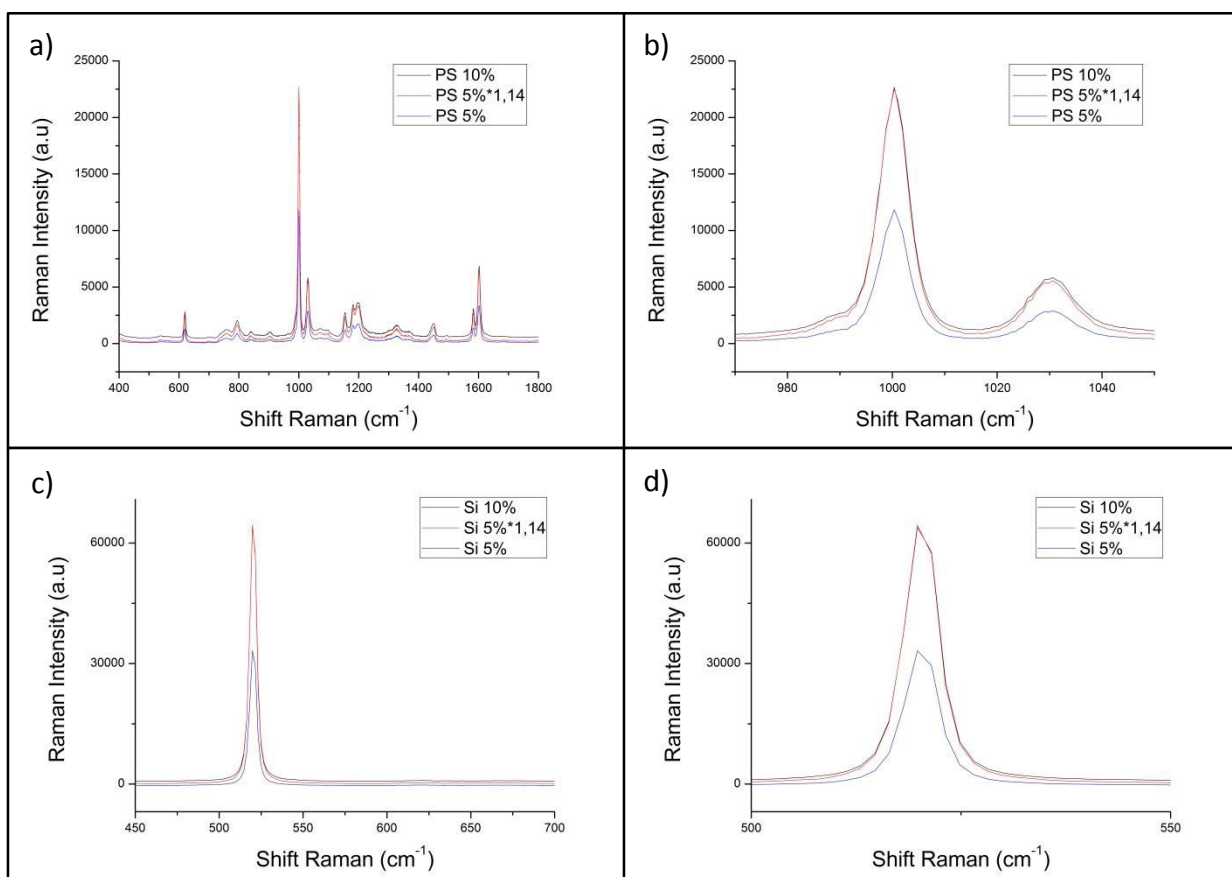
**Figure 3 : Spectres Raman à  $\lambda = 514$  nm pendant 20s du polystyrène (a)), et du silicium (c)) à différentes puissances (14.8 mW et 0.36 mW) avec un spectre recalculé à partir du spectre à 0.36 mW multiplié par le rapport des puissances. Chaque spectre contient un zoom sur les pics caractéristiques du PS à 1001 et 1031  $\text{cm}^{-1}$  et à 519  $\text{cm}^{-1}$  pour le silicium (respectivement b) et c)).**



**Figure 4 : Spectres Raman à  $\lambda = 647$  nm pendant 20s du polystyrène (a)), et du silicium (c)) à différentes puissances (15.4 mW et 2.09 mW) avec un spectre recalculé à partir du spectre à 2.09 mW multiplié par le rapport des puissances. Chaque spectre contient un zoom sur les pics caractéristiques du PS à 1001 et 1031  $\text{cm}^{-1}$  et à 519  $\text{cm}^{-1}$  pour le silicium (respectivement b) et c)).**

On voit sur les figures 4 et 5 que l'application du coefficient RPL (Rapport des Puissances Laser) ne permet pas de retrouver les intensités de la courbe enregistrée à plus forte puissance. Ce résultat ne semble pas dépendre des échantillons ni de la longueur d'onde utilisée puisque nous observons les mêmes résultats à deux longueurs d'onde (514.5 nm et 647 nm) sur le silicium et le polystyrène, même si la différence observée semble plus faible pour les spectres enregistrés à 647 nm. Des études en fonction de la polarisation du faisceau incident ont été menées sur le substrat de silicium et les mêmes tendances ont été vérifiées.

Afin de comprendre la cause de ce phénomène, des expériences similaires ont été réalisées sur un autre spectromètre (In Via Renishaw) doté d'une irradiation à 514.5 nm d'un Laser Argon (Modulaser Argon). Les échantillons utilisés pour cette expérience sont les mêmes que ceux que nous avons utilisés pour l'expérience avec le Laser Argon/Krypton. Le résultat de cette expérience est présenté figure 5.



**Figure 5 : Spectres Raman a) du polystyrène, c) du silicium effectués sur un In Via Renishaw à 514.5 nm pendant 40s. Pour une meilleure visualisation, un zoom sur les pics caractéristiques du polystyrène à 1001 et 1031  $\text{cm}^{-1}$  a été fait (b) ainsi que pour le silicium ((d)).**

Afin de calculer le rapport RPL, nous avons dû mesurer à l'aide du puissance-mètre, les puissances en sortie de laser. La puissance dite de 5% sur le logiciel correspond à une puissance en sortie de Laser de 0.772 mW et celle de 10% correspond à une puissance de 1.48 mW. Nous avons appliqué le coefficient multiplicatif  $RPL = 1.48/0.772 = 1.92$  sur le spectre Raman enregistré à 5% et avons observé que nous obtenions le spectre Raman enregistré à 10%.

Les échantillons utilisés entre le laser Argon (Ar) et le laser Ar/Kr étaient les mêmes, ce qui exclut donc tout artefact de mesure lié aux échantillons. Les longueurs d'onde du faisceau incident étaient les mêmes (514.5 nm) et enfin la puissance que nous avons envoyée sur l'échantillon était en dessous de 250  $\mu$ W (au niveau de l'échantillon) pour éviter toute dégradation de celui-ci.

L'étude de la linéarité de la puissance du faisceau incident et diffusé a alors été testée tout le long du chemin optique (sortie de laser, sous objectif, lentilles ...) et nous en avons conclu qu'aucun élément défectueux ne faussait la mesure sur le spectromètre Raman T 64000 Argon/Krypton.

Sur la figure 6, nous avons représenté l'évolution de la puissance du faisceau incident sous l'objectif du microscope en fonction de la puissance laser en sortie de laser pour les spectromètres T 64 000 (J-Y Horiba) et In Via (Renishaw). Pour le T 64 000, nous avons deux longueurs différentes, une à 514.5 nm et une autre à 647 nm. Les puissances sous microscope ne sont pas les mêmes suivant ces longueurs d'onde, nous avons donc représenté les deux courbes sur le même graphique pour le T 64 000.

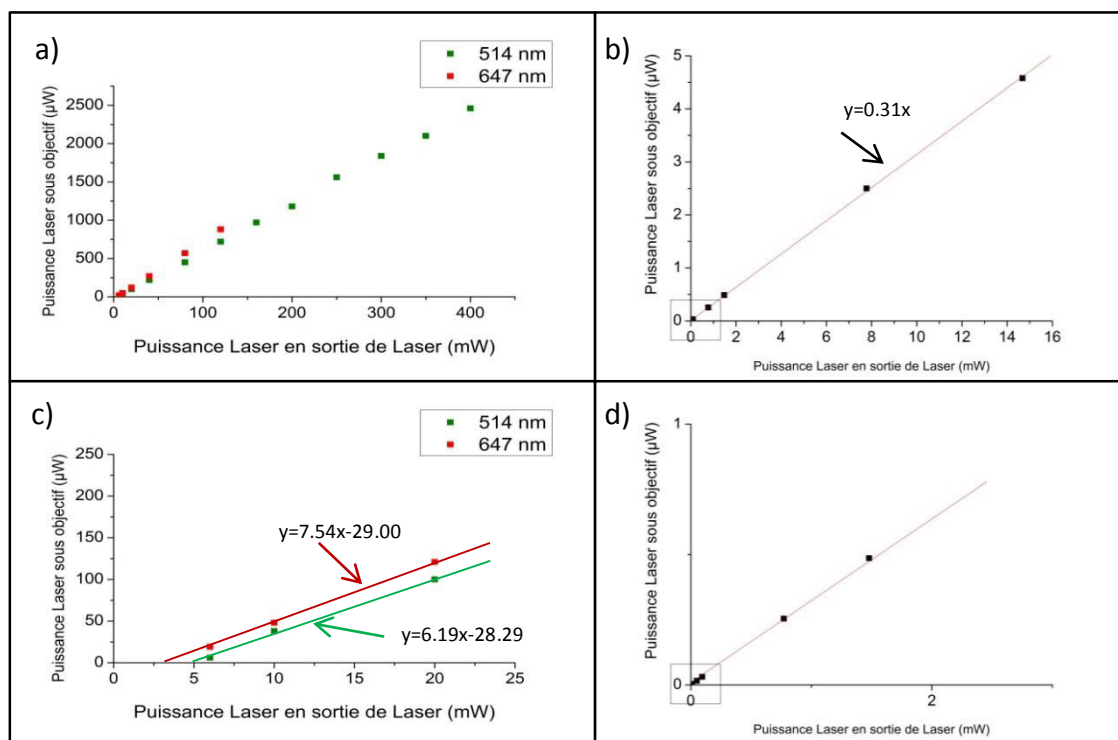


Figure 6 : Evolution de la puissance sous objectif en fonction de la puissance en sortie de laser sur a) le T 64000 (laser Ar/Kr) et sur le b) In Via Renishaw (laser argon). Un zoom a été fait sur les faibles puissances sur le T 64000 (c) et sur le In Via Renishaw (d)). Les équations montrant la proportionnalité entre les puissances sont inscrites sur les schémas.

Nous observons sur cette figure un comportement linéaire des puissances mesurées ce qui prouve qu'aucun élément optique ne peut induire cette non-linéarité lors des analyses Raman. En revanche, il est à noter que la courbe de tendance passe par l'origine pour les puissances mesurées à partir du laser Argon (In Via Renishaw) alors qu'elle coupe l'axe des abscisses à 3.85 mW pour 514.5 nm et 4.57 mW pour 647 nm sur le T 64 000 avec un laser Argon/Krypton.

En effet pour le laser à gaz Argon/Krypton, nous avons un seuil d'émission avant lequel le laser n'émettra pas de photons. Les courbes de tendance pour le laser Argon/Krypton sont modélisés par une fonction affine (de la forme  $y=ax+d$ ) alors que la courbe associée au laser au gaz d'Argon est modélisée par une fonction du type  $y=ax$ .

## 1.4 Modélisation

Afin d'étudier plus finement le comportement des intensités Raman en fonction du temps de mesures et des puissances laser utilisées, nous avons entrepris une série de mesures sur les deux spectromètres.

Entre 5 mW et 20 mW avec des temps de 5s à 40s sur du silicium et du polystyrène. Les échantillons ont été irradiés avec les longueurs d'onde de 514.5 nm et de 647 nm du laser Argon/Krypton et les intensités Raman collectées ont permis de construire un graphique en trois dimensions (intensité en fonction de la puissance et du temps). Le logiciel OriginLab (Pro 8) a ensuite été utilisé pour ajuster un modèle où l'intensité Raman est proportionnelle au temps de mesure,  $t$ , et à la puissance laser (au boîtier) utilisée,  $P$ , selon la formule :

$$I = b * P * t \text{ (Equation 5.1)}$$

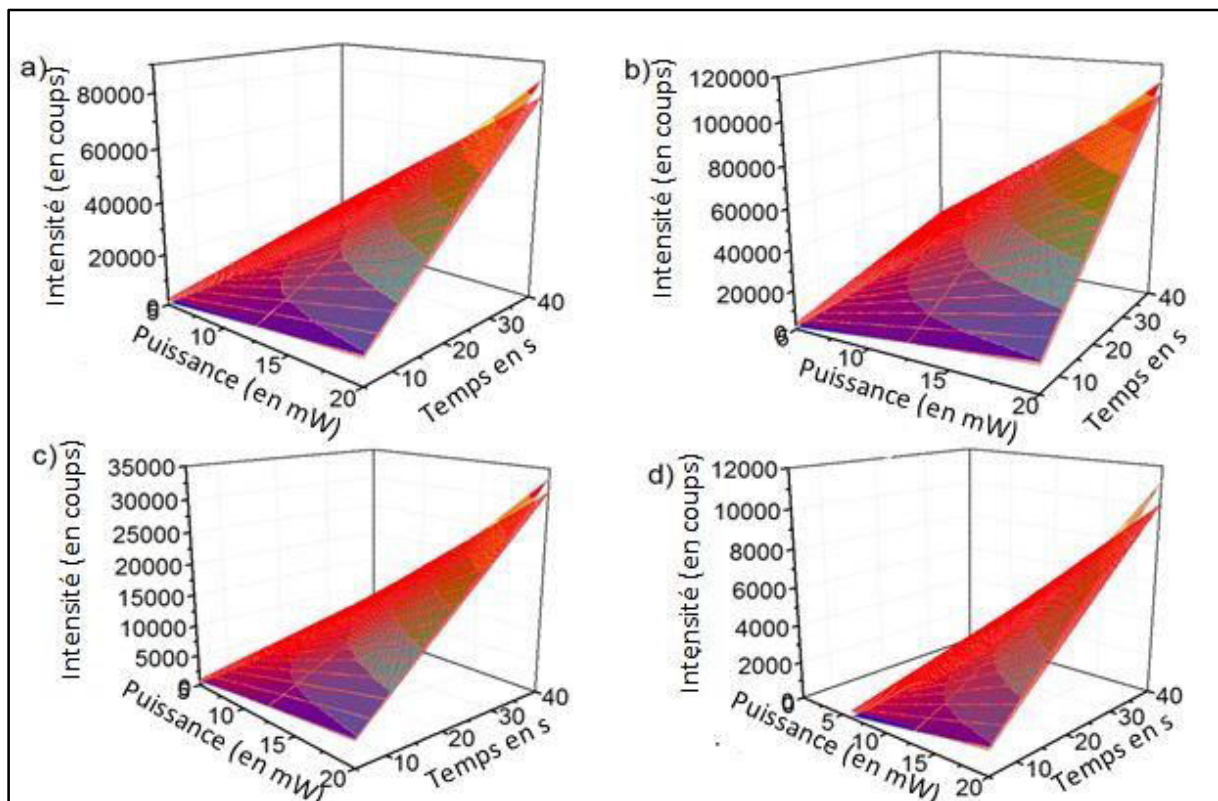


Figure 7 : Comparaison des résultats expérimentaux et des modélisations (quadrillages rouges) faits sur le T 64000 sur a) sur silicium à 514 nm, b) sur polystyrène à 514 nm, c) sur silicium à 647 nm, d) sur polystyrène à 647 nm.

Seul le paramètre  $b$  est alors inconnu et à optimiser durant la modélisation. Les résultats sont présentés figure 7. On peut observer sur la figure 6 que quel que soit l'échantillon et la longueur d'onde aucune modélisation ne permet de décrire les résultats expérimentaux. Nous avons refait la même expérience avec les données enregistrées à Orléans et en les modélisant avec la même équation (Figure 8).

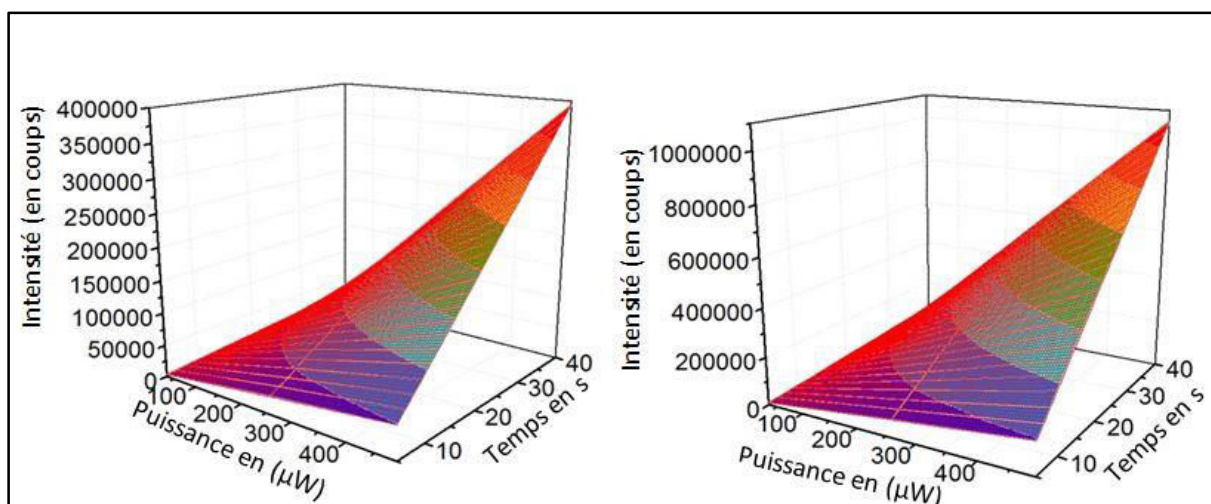


Figure 8 : Comparaison des résultats expérimentaux et des modélisations (quadrillages rouges) faits sur le laser Argon a) sur silicium à 532 nm, b) sur polystyrène à 532 nm.

Dans le cadre de cette deuxième expérience, on voit qu'en utilisant les mêmes conditions (puissances, temps...), on peut parfaitement modéliser la courbe obtenue sur un laser argon. L'équation  $I = B \cdot P \cdot t$  décrit parfaitement l'expérience. La puissance utilisée ici est celle sous-objectif puisqu'il n'y a pas de puissance au boîtier pour ce type de laser.

Afin de comprendre l'origine d'une telle différence, nous avons choisi de faire une projection de la courbe en trois dimensions selon les plans  $[I, P]$  et  $[I, t]$  pour les expériences sur le T 64000. Nous avons donc refait une expérience à 514 nm et 647 nm en faisant des mesures pendant 5s, 10s, 20s, 30s et 40s et en utilisant des puissances de 6 mW, 10mW et 20 mW au boîtier laser. La figure 9 montre la projection  $[I, t]$  obtenue. Nous avons obtenu la même tendance pour tous les plans. Le graphique présente la modélisation à puissance fixée avec comme seul paramètre inconnu  $b$ .

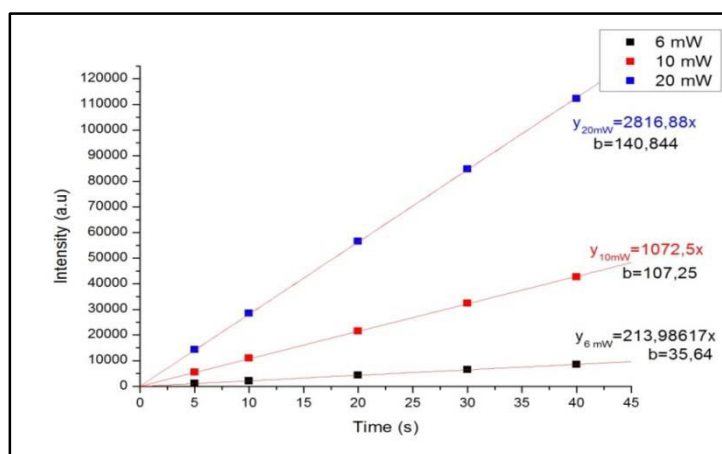


Figure 9 : Evolution de l'intégrale de l'intensité Raman en fonction du temps sur un laser à gaz (Ar/Kr) sur silicium à 514 nm.



Sur cette figure, on voit que les courbes modélisées sont toutes de la forme  $y=ax$ . Cela signifie qu'il n'y a pas de seuil et qu'elles passent donc toutes par 0. De plus, le paramètre  $b$  n'est pas constant suivant la puissance utilisée. Chaque puissance a un paramètre  $b$ . L'équation  $I=b*t$  n'est pas vérifiée pour  $b$  constant.

Nous avons refait la même expérience sur le laser à gaz (Argon) avec des points de mesure pendant 5s, 10s, 20s, 30s, 40s et des puissances utilisées à 0.6% (33  $\mu$ W sur l'échantillon), 1.25% (56  $\mu$ W), 2.5% (0.132 mW), 5% (0.25 mW) et 10% (0.49 mW). Nous avons obtenu des résultats similaires par rapport au laser à gaz (Ar/Kr), mais dans ce cas,  $b$  est constant quelle que soit la puissance. L'équation  $I=b*t$  est vérifiée sur le laser argon.

Afin de vérifier la proportionnalité de l'intensité par rapport à la puissance nous avons tracé le graphique représentant l'intégrale de l'intensité Raman en fonction de la puissance et pour un temps de mesure fixé sur un laser à gaz (Ar/Kr) (Figure 10).

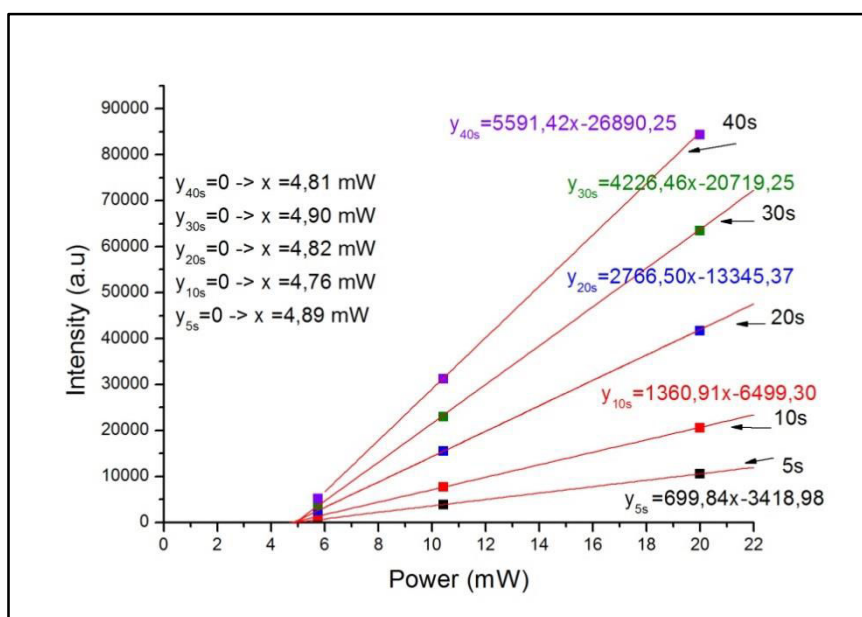


Figure 10 : Intensité Raman intégrée en fonction de la puissance utilisée sur un laser Ar/Kr.

On voit ici qu'il y a un lien de proportionnalité entre l'intégrale de l'intensité et la puissance. Mais la modélisation montre que seule une fonction affine en  $y=ax+d$  peut décrire l'expérience. Toutes les courbes coupent l'axe des abscisses pratiquement au même point pour  $x=4.84$  mW. Cette valeur s'explique avec le mode de fonctionnement des lasers à gaz. En



effet, il y a un seuil d'émission laser sur ce type de laser au-dessous duquel il est impossible d'obtenir un faisceau laser en sortie. En s'intéressant à cette courbe, on voit que l'intensité ne peut finalement être décrite que par une fonction de la forme :

$$I = b * (P - v_{seuil}) * t \text{ (Equation 5.2)}$$

Où  $v_{seuil}$  désigne la valeur seuil de laser.

Graphiquement, cette équation revient à faire un décalage en x des courbes en les faisant donc passer par l'origine. Les résultats sur le laser au gaz d'argon montrent des courbes passant directement par 0.

Si on reprend maintenant les données expérimentales en trois dimensions que l'on essaye de modéliser par l'équation  $I = b * (P - v_{seuil}) * t$ , on obtient les résultats suivant (figure 11) que l'on peut comparer avec ceux que nous avons obtenus sur la figure 8.

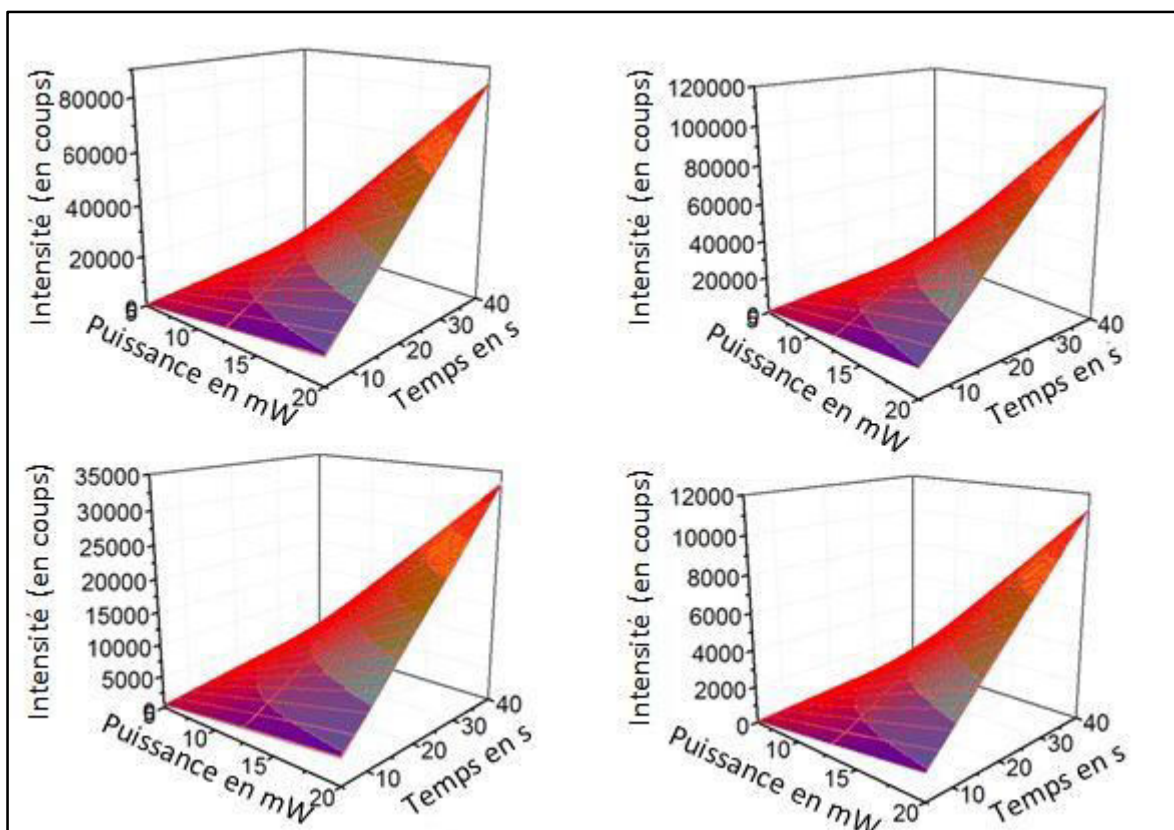


Figure 11 : Comparaison des résultats expérimentaux et des modélisations avec l'équation 2 (quadrillages rouges) faites sur le T 64000 sur a) sur silicium à 514 nm, b) sur polystyrène à 514 nm, c) sur silicium à 647 nm, d) sur polystyrène à 647 nm.

On voit qu'en utilisant cette nouvelle équation la modélisation caractérise parfaitement les données expérimentales et l'on décrit de manière juste le phénomène à

étudier (coefficient  $R^2 > 0.999$ ). Les courbes obtenues sont caractérisées dans chaque cas grâce à un seul facteur  $b$ , constant, pour n'importe quelle puissance ou temps. Afin de démontrer que cette courbe est une très bonne modélisation, nous avons calculé le facteur de fiabilité, qui s'exprime de la manière suivante :

$$F = \frac{\sum (y_{exp} - y_{cal})^2}{\sum y_{exp}^2} \text{ (Equation 5.3)}$$

Ce facteur correspond à la somme des écarts type au carré entre les valeurs expérimentales ( $y_{exp}$ ) et les valeurs calculées ( $y_{cal}$ ), en chaque point, et témoigne donc de l'erreur entre les points expérimentaux et calculés.

Echantillon	Facteur de fiabilité
PS –Laser à gaz Ar/Kr-514,5 nm	9.85 E-05
Si –Laser à gaz Ar/Kr -514,5 nm	7.39 E-05
PS –Laser à gaz Ar/Kr -647 nm	9.32 E-05
Si –Laser à gaz Ar/Kr -647 nm	2.37 E-04
PS –Laser Argon-514,5 nm	2.67 E-04
PS –Laser Argon-514,5 nm	1.24 E-04

Tableau 2 : Facteurs de fiabilité calculés pour chaque échantillon fait sur chaque laser pour une longueur d'onde donnée.

Le tableau 2 reprend les différents facteurs calculés. Plus le facteur est petit, plus l'écart entre les courbes est faible. On voit ici que tous les facteurs sont de l'ordre de  $10^{-5}$  ou  $10^{-4}$ , indiquant une très bonne correspondance entre les courbes modélisées et les courbes expérimentales.

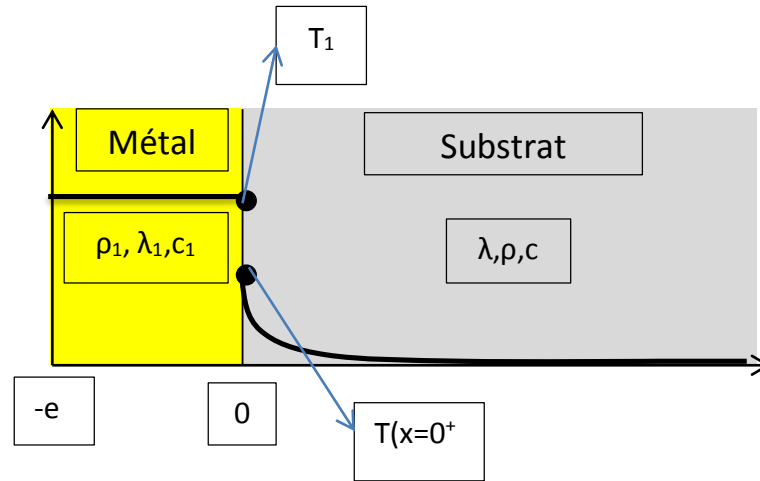
## 1.5 Conclusion

En conclusion nous venons donc de montrer que la courbe modélisant les valeurs expérimentales obtenues sur un spectre Raman pouvait ne pas être linéaire. Cela dépend clairement de l'utilisation du laser. En effet un laser à gaz possède un seuil d'émission dont il faut tenir compte. La puissance est relative à la soustraction de la puissance demandée au boîtier et de la puissance seuil. Si on ne tient pas compte de cela les erreurs faites peuvent être importantes pour comparer des courbes faites à différentes puissances. On remarque aussi que les lasers à argon n'ont pas de problème de non-linéarité car leur puissance seuil est très faible, proche de 0. On peut alors faire l'approximation que cette valeur est de 0 sans avoir de problèmes de non-linéarité. Par contre sur des lasers de type Ar/Kr où la puissance seuil est de plusieurs milliwatts, les phénomènes de non-linéarité sont visibles. La puissance

seuil variant suivant les conditions d'utilisation du laser (chaleur, humidité, vieillissement...), il est préférable de passer dans un premier temps un échantillon avec un temps fixe et en augmentant la puissance. Il suffit alors de modéliser la courbe par l'équation  $y=ax+d$ . La valeur pour laquelle la courbe coupe l'axe des abscisses est alors la valeur seuil du laser à un jour donné. Cette valeur doit être ensuite utilisée pour la modélisation. Il faut également faire très attention à la puissance dont nous parlons. En effet, sur un laser à gaz, la puissance au boîtier, la puissance en sortie de laser et la puissance sous échantillon existent. Il serait pour la suite intéressant de mener les mêmes études sur d'autres types de lasers.

1. Rendle, D.F., *Advances in chemistry applied to forensic science*. Chemical Society Reviews, 2005. **34**(12): p. 1021-1030.
2. Li, J.F., et al., *Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy*. Nature, 2010. **464**(7287): p. 392-395.
3. Nerin, C., et al., *The challenge of identifying non-intentionally added substances from food packaging materials: A review*. Analytica Chimica Acta, 2013. **775**(0): p. 14-24.
4. Strege, M.A., *Total Residue Analysis of Swabs by Ion Mobility Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2009. **81**(11): p. 4576-4580.
5. Aroca, R., *Surface-enhanced vibrational spectroscopy*. Wiley.com, 2006.
6. Fan, M., G.F.S. Andrade, and A.G. Brolo, *A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry*. Analytica Chimica Acta, 2011. **693**(1-2): p. 7-25.
7. Kim, Y.-K., S.W. Han, and D.-H. Min, *Graphene Oxide Sheath on Ag Nanoparticle/Graphene Hybrid Films as an Antioxidative Coating and Enhancer of Surface-Enhanced Raman Scattering*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**(12): p. 6545-6551.
8. Le Ru, E. and P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects*. Acces Online via Elsevier, 2008.
9. Gentile, F., et al., *Superhydrophobic Surfaces as Smart Platforms for the Analysis of Diluted Biological Solutions*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**(6): p. 3213-3224.
10. Qian, X., et al., *In vivo tumor targeting and spectroscopic detection with surface-enhanced Raman nanoparticle tags*. Nat Biotech, 2008. **26**(1): p. 83-90.
11. Golightly, R.S., W.E. Doering, and M.J. Natan, *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Homeland Security: A Perfect Match?* ACS Nano, 2009. **3**(10): p. 2859-2869.
12. Li, D., et al., *Facile On-Site Detection of Substituted Aromatic Pollutants in Water Using Thin Layer Chromatography Combined with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. Environmental Science & Technology, 2011. **45**(9): p. 4046-4052.
13. Senapati, T., et al., *Highly selective SERS probe for Hg(II) detection using tryptophan-protected popcorn shaped gold nanoparticles*. Chemical Communications, 2011. **47**(37): p. 10326-10328.
14. Zamarion, V.M., et al., *Ultrasensitive SERS Nanoprobes for Hazardous Metal Ions Based on Trimercaptotriazine-Modified Gold Nanoparticles*. Inorganic Chemistry, 2008. **47**(8): p. 2934-2936.
15. Yao, C., et al., *Separation, identification and fast determination of organophosphate pesticide methidathion in tea leaves by thin layer chromatography-surface-enhanced Raman scattering*. Analytical Methods, 2013. **5**(20): p. 5560-5564.
16. Beuvier, T., et al., *Phase transformations in CaCO<sub>3</sub>/iron oxide composite induced by thermal treatment and laser irradiation*. Journal of Raman Spectroscopy, 2013. **44**(3): p. 489-495.
17. Uchida, H., K. Eguchi, and M. Otsuka, *Effect of laser irradiation on the stability of a photo-sensitive active pharmaceutical ingredient by Raman microscopy*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2012. **70**(0): p. 259-264.
18. Puppels, G.J., et al., *Laser irradiation and Raman spectroscopy of single living cells and chromosomes: Sample degradation occurs with 514.5 nm but not with 660 nm laser light*. Experimental Cell Research, 1991. **195**(2): p. 361-367.
19. Anema, J.R., et al., *Surface-enhanced Raman scattering from polystyrene on gold clusters*. Journal of Raman Spectroscopy, 2010. **41**(7): p. 745-751.

## 2 Etude de la réponse impulsionnelle d'un système constitué d'un film mince en contact avec un substrat.



On rappelle que pour notre expérience On considère que le temps de chauffage dû au laser nanoseconde est suffisant pour obtenir une température homogène dans le film métallique (milieu 1). De plus, on sait que la conductance est finie à l'interface métal/substrat.

On définit plusieurs grandeurs :

✚ La diffusivité :

$$D = \frac{\lambda}{\rho c}$$

$D$  : diffusivité thermique en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

$\lambda$  : conductivité thermique en  $\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$\rho$  : masse volumique en  $\text{kg}.\text{m}^{-3}$

$c$  : capacité thermique massique en  $\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

C'est la faculté d'un matériau à transmettre un signal de température d'un point à un autre du matériau. C'est donc lié à « la distance que pourra parcourir la température » dans le matériau pendant un certain temps.

✚ L'effusivité :

$$\eta = \sqrt{\lambda \rho c}$$

$\eta$  : effusivité en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1/2}$

$\lambda$  : conductivité thermique en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\rho$  : masse volumique en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$c$  : capacité thermique massique en  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

C'est la capacité d'un matériau à échanger de l'énergie thermique avec son environnement.

## 2.1 Conduction et chaleur

Lorsqu'un système est en déséquilibre thermique, il y a donc une non-uniformité de la température dans le matériau. Cela entraîne alors un phénomène de conduction de la chaleur. Dans le cadre d'un solide, la conduction est le seul processus possible. Il possède plusieurs régimes :

- Permanents
- Périodiques
- Transitoires
- Variables



C'est Joseph Fourier (1768-1830) qui en 1807 a commencé à décrire les phénomènes de transport locaux en disant notamment que :

$$\vec{J}_g = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$$

(pour un milieu isotrope : invariance des propriétés physiques d'un milieu en fonction de la direction).

$\vec{J}_g$  : vecteur densité de flux de chaleur.

$\lambda$  : conductivité thermique en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

On peut donc définir densité de flux de chaleur de la manière suivante :

$$\varphi = \vec{J}_g \cdot \vec{n} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T \cdot \vec{n}$$

$\varphi$  : densité de flux en  $\text{W.m}^{-2}$

$\vec{J}_g$  : vecteur densité de flux de chaleur.

$\lambda$  : conductivité thermique en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Le signe – de cette expression traduit le transfert du chaud au froid afin d'uniformiser la température du matériau et d'aboutir à l'équilibre.

## 2.2 Application du premier principe de la thermodynamique:

Le premier principe nous donne :

$$dE^* + dU = \delta Q + dW$$

$dE^*$  : il s'agit de l'effet Joule ou de l'énergie calorifique provenant d'une réaction exothermique ou endothermique.

$dU$  : variations d'énergie interne.

$\delta Q$  : représente les échanges de chaleur aux frontières du système.

$dW$  : représente les échanges de travail aux frontières du système.

Traduction mathématiques de ces phénomènes :

$$dE^* = - \iiint -P(M, t) dV$$

$P(M, t)$  : Puissance calorifique volumique.

$$dU - dW = dH = \iiint c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} dV$$

$\frac{\partial T}{\partial t}$  : variation de la température.

$\rho$  : masse volumique en  $\text{kg.m}^{-3}$

$c_p$  : capacité calorifique massique à pression constante  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

L'échange de chaleur aux frontières se fait de la manière suivante :

$$\delta Q = \oint -\vec{j}_g \cdot \vec{n} dS = \iiint \text{div} (-j_g) dV = \iiint \text{div} (\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T) dV$$

En appliquant donc le premier principe de la thermodynamique, on obtient :

$$\boxed{\text{div} (\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T) - c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = -P}$$

Appliquons cette dernière équation à des cas particuliers :

- Cas d'un milieu isotrope à caractéristiques thermodynamiques constantes :

$$\Delta T - \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{P}{\lambda}$$

- Cas d'un milieu isotrope à caractéristiques thermodynamiques non-uniformes :

$$\lambda \Delta T - \overrightarrow{\text{grad}} \lambda \overrightarrow{\text{grad}} T - c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = -P$$

- Cas d'un milieu isotrope à caractéristiques dépendant de la température :

$$\lambda(T) \Delta T + \frac{d\lambda}{dT} (\overrightarrow{\text{grad}} T)^2 - c_p(T) \rho(T) \frac{\partial T}{\partial t} = -P$$

Si on applique le premier principe de la thermodynamique à notre problème, on a donc :

$$dE^* + dU = \delta Q + dW$$



Or on ne considère pas d'effet Joule puisque le film métallique est considéré comme ayant une température homogène atteinte  $T_1$  et que l'on s'intéresse au refroidissement du film dans le substrat.

On a donc :

$$dU = \delta Q$$

Autrement dit, les échanges de chaleur aux frontières du système (dans notre cas la frontière or/substrat) sont égaux aux différences d'énergie interne de notre système. Or dans notre cas, on a :

- Continuité de la température ( $T(x = 0^+) = T(x = 0^-)$ )
- Continuité du flux

$$\varphi_{\text{substrat}} = \varphi_{\text{métal}}$$

## 2.3 Les équations aux frontières du milieu :

Le phénomène de conduction aux frontières traduit des échanges par des lois du type :

$$\varphi = -\lambda \frac{\partial T}{\partial n} = h[T(M, t) - T_{\text{caractéristique}}]$$

Où  $h$  est un coefficient d'échange et  $T_{\text{caractéristique}}$ , la température caractéristique du milieu.

Cette loi est connue sous le nom de condition de troisième espèce, aussi appelée condition de Fourier.

- Or, pour un solide/solide, on a

$$\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial n_1} = \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial n_2}$$

C'est ce que l'on a dans notre cas, or on la conductivité thermique de l'or (milieu1) est de **320 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>** et celle du polystyrène expansé est de **0.03 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>**. On voit donc un

facteur de 10 000 entre les deux. Ce rapport se retrouve donc d'après l'égalité dans la variation de températures. La variation dans le milieu 1 est donc 10 000 fois moins importante que dans le milieu 2 ce qui explique que dans le milieu 1 on est une droite et dans le milieu 2 une décroissance.

➤ Pour une Solide/Fluide, on a :

$$\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial n_1} = h(T_1 - T_f)$$

On retrouve donc le même type de formule.

De plus, on a à l'interface, de la conduction, qui se traduit comme suit :

$$\varphi = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$\varphi \cdot S = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \cdot S$$

$$\Phi = -\lambda \cdot S \frac{\partial T}{\partial x}$$

En appelant L la longueur constituant l'interface :

$$\Phi = -\lambda \cdot S \frac{\Delta T}{L}$$

$$\Phi = -\frac{\lambda \cdot S}{L} \Delta T$$

Or dans le cas d'un mur plan,  $R_{th} = \frac{\lambda \cdot S}{L} = \frac{1}{G}$ , donc :

$$\Phi = -G * \Delta T = -G(T_f - T_i)$$

$$\Phi = -G * \Delta T = -G(T(x = O^+, t) - T_1)$$

$$\Phi = -\lambda \cdot S \cdot \frac{\partial T}{\partial x}(x = O^+, t) = -G(T(x = O^+, t) - T_1)$$

$$-\lambda \cdot S \cdot \frac{\partial T}{\partial x}(x = O^+, t) = G(T_1 - T(x = O^+, t)) \text{ (Equation Bilan 2)}$$

Si on regarde le flux du métal,

$$\Phi_{\text{métal}} = \rho c e S \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$[\Phi_{\text{métal}}] = \frac{[kg][kJ][m][m^2][K]}{[m^3][kg][K][s]} = \frac{[kJ]}{[s]} = [W]$$

## 2.4 Loi de Fick :

En 1855, Adolph Fick propose un modèle phénoménologique sur le même modèle que celui de Fourier.

La première loi dit que :

*« le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration ».*

Si on considère un milieu B dans lequel se trouve une espèce A et une surface S, avec une concentration  $C_A(x,y,z,t)$  de l'espèce A, alors  $\vec{J}_A$ , le « vecteur densité de courant de particules A » est défini comme suit :

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_A$$

Où  $D_{AB}$  est le coefficient de diffusion de A dans le milieu B.

A une dimension, on a :

$$J_{A_x} = -D_{AB} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Le flux de particules A qui traverse une surface S par unité de temps est noté  $\Phi_A$  :

$$\varphi_A = \iint \vec{J}_A \cdot \vec{dS}$$

Loi de conservation des espèces :

L'opposé de la variation par unité de temps de la quantité de particules i dans un volume V est égal au flux sortant : (utilisation du théorème de Green-Ostrogradsky)

$$\underbrace{-\frac{\partial}{\partial t} \iiint C_i dV}_{\text{Quantité de particules i dans le}} = \underbrace{\iint \vec{J}_i \cdot \vec{dS}}_{\text{Flux}} = \iiint \text{div}(\vec{J}_i) \cdot dV$$

Le signe – s'explique par le fait que quand la concentration diminue, le flux sortant augmente.

$$-\frac{\partial}{\partial t} \iiint C_i dV = \iiint \text{div}(\vec{J}_i) \cdot dV$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint C_i dV + \iiint \text{div}(\vec{J}_i) \cdot dV = 0$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div}(\vec{J}_i) = 0$$

- A une dimension, on a donc :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial j_i}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x}$$

Or,

$$j_{Ax} = -D_{AB} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_A$$

Et

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x} = -\text{div}(j_i)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x} = -\text{div}(-D_{AB} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_i)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{AB} \cdot \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}} C_i)$$

Or

$$\text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}) = \Delta$$

Donc,

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{AB} \cdot \Delta C_i$$

Dans notre cas, la concentration correspond à la température et on a donc :

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \text{ (Equation Bilan 3)}}$$

Cela correspond à la diffusion dans le substrat.

Si nous reprenons, l'équation bilan, on a :

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{substrat}} &= \varphi_{\text{métal}} \\ -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}(x = O^+, t) &= -c_1 \rho_1 e \frac{\partial T_1}{\partial t} \\ -\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x}(x = O^+, t) &= -c_1 \rho_1 e \frac{\partial T_1}{\partial t} \\ c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} &= \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x}(x = O^+, t)\end{aligned}$$

$$c_1 \rho_1 e \frac{\partial T_1}{\partial t} = -G(T_1 - T(x = O^+, t)) \text{ (Equation Bilan 1)}$$

On a donc le système suivant :

**Equation bilan 1 (Eq. 1) :**

$$c_1 \rho_1 e \frac{\partial T_1}{\partial t} = -G(T_1 - T(x = O^+, t))$$

**Equation bilan 2 (Eq .2) :**

$$-\lambda \cdot S \cdot \frac{\partial T}{\partial x}(x = O^+, t) = G(T_1 - T(x = O^+, t))$$

**Equation bilan 3 (Eq .3) :**

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

## 2.5 Transformation de Laplace

On procède au chauffage du film par une impulsion brève, modélisée par une impulsion de Dirac,  $\delta(t)$ , à l'instant  $t=0$ . Le film métallique est alors chauffé instantanément. A  $t=0$ , la température du film est  $T_1(t = 0) = T_{10}$  et on pose :

$$C_1 = \rho_1 c_1 e$$

$$\alpha = \frac{G}{C_1}$$

On va utiliser la transformée de Laplace de (1) et (3). Pour rappel, la transformée de Laplace est défini par :

$$F(p) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-pt} dt$$

De même, la transformée de Laplace d'une dérivée est :

$$\mathcal{L} \left( \frac{df}{dt} \right) = p\mathcal{L}(f) - f(0)$$

En utilisant (Eq. 1), on a :

$$c_1 \rho_1 e \frac{\partial T_1}{\partial t} = -G(T_1 - T(x = 0^+, t))$$

$$C_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = -G(T_1 - T(x = 0^+, t))$$

Or,

$$\mathcal{L} \left( \frac{dT_1}{dt} \right) = p\mathcal{L}(T_1) - T_1(0)$$

$$T_1(0) = T_{10}$$

$$\mathcal{L} \left( \frac{dT_1}{dt} \right) = p\mathcal{L}(T_1) - T_{10}$$

Par suite,

$$C_1 \mathcal{L} \left( \frac{dT_1}{dt} \right) = -G(\mathcal{L}(T_1) - \mathcal{L}(T(x = 0^+, t)))$$

$$C_1(p\tilde{T}_1(p) - T_{10}) = -G(\tilde{T}_1(p) - \tilde{T}(x = 0^+, p))$$

$$p\tilde{T}_1(p) - T_{10} = -\frac{G}{C_1}(\tilde{T}_1(p) - \tilde{T}(x = 0^+, p))$$

$$p\tilde{T}_1(p) - T_{10} = -\alpha(\tilde{T}_1(p) - \tilde{T}(x = 0^+, p)) \text{ (Eq. 4)}$$

En utilisant l'équation (Eq. 3) :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

On applique dessus une transformée de Laplace et on utilise la définition de la transformée d'une dérivée. On obtient alors :

$$\mathcal{L}\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) = D \mathcal{L}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)$$

$$p \tilde{T}(x, p) = D \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial x^2}(x, p) \text{ (Eq. 5)}$$

On a ici une équation différentielle du second ordre dont la solution est de la forme :

$$\tilde{T}(x, p) = A(p) \cdot e^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x}$$

Pour preuve remplaçons cette solution dans (Eq. 5) :

$$D \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial x^2}(x, p) = D \cdot \left(-\sqrt{\frac{p}{D}}\right) \underbrace{\left(-\sqrt{\frac{p}{D}}\right) A(p) \cdot e^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x}}_{\tilde{T}(x, p)}$$

$$D \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial x^2}(x, p) = D \cdot \left(-\sqrt{\frac{p}{D}}\right) \left(-\sqrt{\frac{p}{D}}\right) \tilde{T}(x, p)$$

$$\boxed{D \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial x^2}(x, p) = p \tilde{T}(x, p)}$$

On a donc bien égalité des deux termes !!

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial x}(x, p) = -\sqrt{\frac{p}{D}} A(p) \cdot e^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x}$$

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial x}(x = 0^+, p) = -\sqrt{\frac{p}{D}} A(p) \text{ (Eq. 6)}$$

De plus,

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{T}(x = 0^+, p) = A(p) \\ \tilde{T}(x = \infty, p) = 0 \end{array} \right.$$

Si l'on prend maintenant l'équation (Eq . 2), et qu'on y applique une transformée de Laplace, on a :

$$-\lambda. \frac{\partial T}{\partial x}(x = O^+, t) = G(T_1 - T(x = O^+, t))$$

$$-\lambda. \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x}(x = O^+, t) = G(\tilde{T}_1 - \tilde{T}(x = O^+, t))$$

$$-\lambda. \left( -\sqrt{\frac{p}{D}} \right) A(p) = G(\tilde{T}_1 - A(p))$$

$$\lambda. \sqrt{\frac{p}{D}} A(p) = G(\tilde{T}_1 - A(p))$$

$$\lambda. \sqrt{\frac{p}{D}} A(p) = G(\tilde{T}_1 - A(p))$$

$$\lambda. \sqrt{\frac{p}{D}} A(p) = G\tilde{T}_1 - GA(p)$$

$$A(p) \left[ \lambda. \sqrt{\frac{p}{D}} + G \right] = G\tilde{T}_1$$

$$A(p) = \frac{G\tilde{T}_1}{\left[ \lambda. \sqrt{\frac{p}{D}} + G \right]} \text{ (Eq. 7)}$$

En utilisant (Eq.7) dans (Eq.4), on a :

$$p\tilde{T}_1(p) - T_{10} = -\alpha(\tilde{T}_1(p) - \tilde{T}(x = O^+, p))$$

$$p\tilde{T}_1(p) - T_{10} = -\alpha(\tilde{T}_1(p) - A(p))$$

$$p\tilde{T}_1(p) - T_{10} = -\alpha \left[ \tilde{T}_1(p) - \frac{G\tilde{T}_1}{\left[ \lambda. \sqrt{\frac{p}{D}} + G \right]} \right]$$

$$p\tilde{T}_1(p) - T_{10} = -\alpha\tilde{T}_1(p) + \alpha \frac{G\tilde{T}_1}{\left[ \lambda. \sqrt{\frac{p}{D}} + G \right]}$$



$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{p + \alpha - \frac{\alpha G}{\left[ \lambda \cdot \sqrt{\frac{p}{D}} + G \right]}}$$

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{p + \frac{\alpha G + \alpha \lambda \cdot \sqrt{\frac{p}{D}} - \alpha G}{\left[ \lambda \cdot \sqrt{\frac{p}{D}} + G \right]}}$$

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{p + \frac{\alpha \cdot \lambda \cdot \sqrt{\frac{p}{D}}}{\left[ \lambda \cdot \sqrt{\frac{p}{D}} + G \right]}}$$

$$\frac{\lambda}{\sqrt{D}} = \frac{\lambda \sqrt{\rho c}}{\sqrt{\lambda}} = \sqrt{\lambda \rho c} = \eta : \text{effusivité}$$

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{p + \frac{\alpha \cdot \eta \cdot \sqrt{p}}{[\eta \cdot \sqrt{p} + G]}} \quad (\text{Eq. 8})$$

On peut aussi alors définir :

$$\tau_2 = \left( \frac{\eta}{G} \right)^2 : \text{constante de temps}$$

$$b = \frac{c}{\eta}$$

Prenons des cas particuliers :

- Considérons le cas d'un substrat à effusivité infinie :  $\eta = \infty$  et une interface à conductance finie :  $G < \infty$  (thermostat).

Dans ce cas :

$$G + \eta \sqrt{P} \approx \eta \sqrt{P}$$

Donc,

$$\tilde{T}_1(p) \approx \frac{T_{10}}{p + \frac{\alpha \cdot \eta \cdot \sqrt{p}}{[\eta \cdot \sqrt{p}]}}$$

$$\tilde{T}_1(p) \approx \frac{T_{10}}{p + \alpha} \text{ (Eq. 9)}$$

On peut encore écrire :

$$\tilde{T}_1(p) \approx \frac{1}{p + \alpha} * T_{10}$$

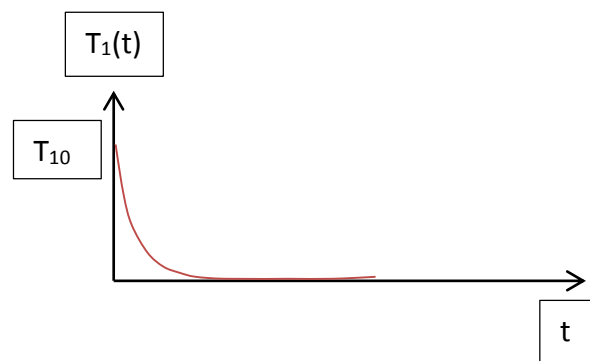
Or, en prenant la transformée de Laplace inverse, on obtient :

$$T_1(t) = T_{10} * \exp(-\alpha t) \text{ (Eq. 10)}$$

On peut poser :

$$\tau = \frac{1}{\alpha} = \frac{C_1}{G}$$

En traçant le graphique, on a :



➤ Prenons alors le cas où l'effusivité est finie mais avec une conductance infinie :

On a :

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{p + \frac{\alpha \cdot \eta \cdot \sqrt{p}}{[\eta \cdot \sqrt{p} + G]}}$$

Dans notre cas :

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{p + \frac{\alpha \cdot \eta \cdot \sqrt{p}}{G}}$$

Or

$$\alpha = \frac{G}{C_1}$$

$$\begin{aligned}\tilde{T}_1(p) &= \frac{T_{10}}{p + \frac{\eta}{C_1} \sqrt{p}} \\ \tilde{T}_1(p) &= \frac{T_{10}}{p \left( 1 + \frac{\eta}{C_1} p^{-1/2} \right)} \\ \tilde{T}_1(p) &= \frac{\frac{C_1}{\eta} \sqrt{p}}{\frac{C_1}{\eta} \sqrt{p}} * \frac{T_{10}}{p \left( 1 + \frac{\eta}{C_1 \sqrt{p}} \right)} \\ \tilde{T}_1(p) &= \frac{\frac{C_1}{\eta} \sqrt{p} * T_{10}}{p \left( 1 + \frac{C_1}{\eta} \sqrt{p} \right)} \\ \tilde{T}_1(p) &= \frac{\frac{C_1}{\eta} * T_{10}}{\sqrt{p} \left( 1 + \frac{C_1}{\eta} \sqrt{p} \right)} \text{ (Eq. 10)}\end{aligned}$$

En posant :

$$\begin{aligned}a &= \frac{\eta}{C_1} \\ \tilde{T}_1(p) &= \frac{\frac{1}{a} * T_{10}}{\sqrt{p} \left( 1 + \frac{1}{a} \sqrt{p} \right)} \\ \tilde{T}_1(p) &= \frac{1}{a} * \frac{T_{10}}{\left( \sqrt{p} + \frac{p}{a} \right)} \\ \tilde{T}_1(p) &= \frac{T_{10}}{\sqrt{p} \left( 1 + \frac{\sqrt{p}}{a} \right) a} \\ \tilde{T}_1(p) &= \frac{T_{10}}{\sqrt{p} (a + \sqrt{p})} \\ \tilde{T}_1(p) &= \frac{1}{\sqrt{p} (\sqrt{p} + a)} * T_{10} \text{ (Eq. 11)}\end{aligned}$$

a) Si on a une faible capacité calorifique (Films très minces) :

En reprenant l'équation 10 :

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{\frac{C_1}{\eta} * T_{10}}{\sqrt{p} \left(1 + \frac{C_1}{\eta} \sqrt{p}\right)}$$

Or,

$$C_1 = \rho e c$$

Et

$$\eta = \sqrt{\lambda \rho} * \sqrt{c}$$

Donc :

$$\frac{C_1}{\eta} = \frac{\rho e c}{\sqrt{\lambda \rho} * \sqrt{c}} = \frac{\sqrt{\rho}}{\sqrt{\lambda}} e \sqrt{c}$$

Donc,

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{\frac{C_1}{\eta} * T_{10}}{\sqrt{p} \left(1 + \frac{\sqrt{\rho}}{\sqrt{\lambda}} e \sqrt{c} \sqrt{p}\right)}$$

Or  $\sqrt{c} < c < 1$  donc :

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{C_1}{\eta} * \frac{T_{10}}{\sqrt{p}} = \frac{1}{\sqrt{p}} * \frac{C_1}{\eta} T_{10}$$

Or, on sait que :

$$\mathcal{L} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \right] = \frac{1}{\sqrt{p}}$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}} \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi t}}$$

$$T_1(t) = \frac{C_1}{\eta} * \frac{T_{10}}{\sqrt{\pi t}} \text{ (Eq; 12)}$$

b) Film à très forte capacité calorifique :

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{\frac{C_1}{\eta} * T_{10}}{\sqrt{p} \left(1 + \frac{C_1}{\eta} \sqrt{p}\right)}$$

Et  $\frac{C_1}{\eta} \propto \sqrt{c}$  alors si « c » est très grand,  $\frac{C_1}{\eta} \sqrt{p} > 1$  et on a :

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{\frac{C_1}{\eta} * T_{10}}{\left(\frac{C_1}{\eta} p\right)}$$

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{p} = \frac{1}{p} * T_{10}$$

Si on définit la fonction (Heaviside)

$$\begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ 1 & \text{si } x \geq 0 \end{cases}$$

Et

$$\mathcal{L}[U] = \frac{1}{p}$$

Donc,

$$T_1(t) = T_{10} * U \text{ (Eq. 13)}$$

Avec U, la fonction Heaviside.

Le film garde donc alors une température constante.

c) Sans approximation sur la capacité calorifique on a :

On a vu que :

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{p + \frac{\eta}{C_1} \sqrt{p}}$$

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{\sqrt{p}(\sqrt{p} + \frac{\eta}{C_1})}$$

Et

$$a = \frac{\eta}{C_1}$$

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{\sqrt{p}(\sqrt{p} + a)} \quad (Eq. 14)$$

Donc,

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{1}{\sqrt{p}(\sqrt{p} + a)} * T_{10}$$

En utilisant la transformée de Laplace inverse, on a :

$$T_1(t) = \frac{T_{10}}{a} * ae^{a^2 t} [1 - \operatorname{erf}(a\sqrt{t})]$$

**Vérification du résultat :**

$$T_1(t) = \frac{T_{10}}{a * C_1} * ae^{a^2 t} - ae^{a^2 t} * \operatorname{erf}(a\sqrt{t})$$

Or,

$$\mathcal{L}[T_1(t)] = \int_0^\infty T_1(t) e^{-pt} dt$$

De plus,

$$1 - \operatorname{erf}(x) = \operatorname{erfc}(x)$$

Donc par application,

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{a} * a \int_0^\infty ae^{a^2 t} * \operatorname{erfc}(a\sqrt{t}) * e^{-pt} dt$$

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{a} * a \int_0^\infty ae^{(a^2 - p)t} * \operatorname{erfc}(a\sqrt{t}) dt$$

Or :

$$\int_0^\infty e^{(a' - b')t} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{a't} + \frac{\sqrt{c}}{t}\right) dt = \frac{e^{-2(\sqrt{a'c} + \sqrt{b'c})}}{\sqrt{b'}(\sqrt{a'} + \sqrt{b'})}$$

Par identification :

$$\left\{ \begin{array}{l} a' = a^2 \\ b' = p \\ c = 0 \end{array} \right.$$

donc

$$\frac{e^{-2(\sqrt{a^2+0}+\sqrt{p*0})}}{\sqrt{p}(\sqrt{a^2}+\sqrt{p})} = \frac{e^0}{\sqrt{p}(\sqrt{a^2}+\sqrt{p})} = \frac{1}{\sqrt{p}(\sqrt{a^2}+\sqrt{p})}$$

Donc :

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{a} * \frac{a}{\sqrt{p}(\sqrt{a^2}+\sqrt{p})} = \frac{T_{10}}{a} * \frac{a}{\sqrt{p}(a+\sqrt{p})}$$

Or,

$$\frac{1}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p}+a} \right) = \frac{1}{a} \left( \frac{\sqrt{p}+a-\sqrt{p}}{\sqrt{p}(\sqrt{p}+a)} \right) = \frac{1}{a} \left( \frac{a}{\sqrt{p}(\sqrt{p}+a)} \right) = \frac{1}{\sqrt{p}(\sqrt{p}+a)}$$

Donc :

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{a} * \left( \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p}+a} \right)$$

On a donc bien :

$$T_1(t) = \frac{T_{10}}{a} * ae^{a^2t} [1 - \text{erf}(a\sqrt{t})]$$

$$T_1(t) = T_{10} * e^{a^2t} * \text{erfc}(a\sqrt{t})$$

Ce résultat est confirmé dans : (Eq. 4) Daly et al JAP 92 (2002)

**Démonstration d'une égalité :**

$$X(p) = \frac{1}{(p-a)(p-b)} \text{ alors } X(p) = \frac{1}{a-b} \left[ \frac{1}{p-a} - \frac{1}{p-b} \right] = B$$

Alors,

$$B = \frac{1}{(p-a)(a-b)} - \frac{1}{(p-b)(a-b)}$$

$$B = \frac{(p-b)(a-b) - (p-a)(a-b)}{(p-a)(a-b)(p-b)(a-b)}$$

$$B = \frac{\cancel{ap} - \cancel{bp} - ba + b^2 - \cancel{ap} + \cancel{bp} + a^2 - ab}{(p-a)(a-b)(p-b)(a-b)}$$

$$B = \frac{-ba + b^2 + a^2 - ab}{(p-a)(a-b)(p-b)(a-b)}$$

$$B = \frac{(a-b)^2}{(p-a)(p-b)(a-b)^2}$$

$$B = \frac{1}{(p-a)(p-b)} = A$$

Donc :

$$X(p) = \frac{1}{(p-a)(p-b)} = \frac{1}{a-b} \left[ \frac{1}{p-a} - \frac{1}{p-b} \right]$$

Et donc notre cas :

$$\frac{1}{(\sqrt{p}+x_1)(\sqrt{p}+x_2)} = \frac{1}{-x_1 - (-x_2)} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}+x_1} - \frac{1}{\sqrt{p}+x_2} \right]$$

$$\frac{1}{(\sqrt{p}+x_1)(\sqrt{p}+x_2)} = \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}+x_1} - \frac{1}{\sqrt{p}+x_2} \right]$$

Or, on a vu auparavant que :

$$\mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}+a} \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} - ae^{a^2 t} * \operatorname{erfc}(a\sqrt{t})$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{(\sqrt{p}+x_1)(\sqrt{p}+x_2)} \right]$$

$$= \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi t}} - x_1 e^{x_1^2 t} * \operatorname{erfc}(x_1 \sqrt{t}) - \frac{1}{\sqrt{\pi t}} + x_2 e^{x_2^2 t} * \operatorname{erfc}(x_2 \sqrt{t}) \right]$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{(\sqrt{p}+x_1)(\sqrt{p}+x_2)} \right] = \frac{1}{x_2 - x_1} [x_2 e^{x_2^2 t} * \operatorname{erfc}(x_2 \sqrt{t}) - x_1 e^{x_1^2 t} * \operatorname{erfc}(x_1 \sqrt{t})]$$

## 2.6 Cas général :

En utilisant l'équation 8, il vient :



$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{p + \frac{\alpha \cdot \eta \cdot \sqrt{p}}{[\eta \cdot \sqrt{p} + G]}}$$

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{p + \frac{\alpha \cdot \eta \cdot \sqrt{p}}{\eta \left[ \sqrt{p} + \frac{G}{\eta} \right]}}$$

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{p + \frac{\alpha \cdot \sqrt{p}}{\left[ \sqrt{p} + \frac{G}{\eta} \right]}}$$

En posant :

$\alpha = \frac{1}{\tau_0}$  ;  $\tau_2 = \frac{1}{b^2}$  ; avec  $b = \frac{G}{\eta}$  et  $\tau_2 = \left( \frac{\eta}{G} \right)^2$ , on a alors :

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}}{p + \frac{\alpha \cdot \sqrt{p}}{\left[ \sqrt{p} + \frac{G}{\eta} \right]}} = \frac{T_{10}}{p + \frac{\alpha \cdot \sqrt{p}}{[\sqrt{p} + b]}}$$

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}(\sqrt{p} + b)}{p + \alpha \cdot \sqrt{p}}$$

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}(\sqrt{p} + b)}{\sqrt{p}(\alpha + \sqrt{p} * (\sqrt{p} + b'))}$$

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}(\sqrt{p} + b)}{\sqrt{p}[(\sqrt{p})^2 + b' \cdot \sqrt{p} + \alpha]}$$

└──────────┘

Equation du second degré

On a alors :

$$\Delta = b^2 - 4\alpha$$

Les solutions sont de la forme :

$$X_1 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2} = -x_1$$

$$X_2 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2} = -x_2$$

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}(\sqrt{p} + b)}{\sqrt{p}[(\sqrt{p} - X_1)(\sqrt{p} - X_2)]}$$

$$\tilde{T}_1(p) = \frac{T_{10}(\sqrt{p} + b)}{\sqrt{p}[(\sqrt{p} + x_1)(\sqrt{p} + x_2)]}$$

Posons,

$$\tilde{\Theta}(p) = \frac{\tilde{T}_1(p)}{T_{10}} = \frac{\sqrt{p}}{\sqrt{p}[(\sqrt{p} + x_1)(\sqrt{p} + x_2)]} + \frac{b}{\sqrt{p}[(\sqrt{p} + x_1)(\sqrt{p} + x_2)]}$$

$$\tilde{\Theta}(p) = \frac{\tilde{T}_1(p)}{T_{10}} = \frac{1}{[(\sqrt{p} + x_1)(\sqrt{p} + x_2)]} + \frac{b}{\sqrt{p}[(\sqrt{p} + x_1)(\sqrt{p} + x_2)]}$$

Etudions les cas limites :

Pour cela on va étudier les théorèmes de la valeur initiale et de la valeur finale (deux démonstrations lourdes) dont les résultats sont les suivants :

Valeur initiale  $x \rightarrow 0^+$  :

$$x = 0^+ = \lim_{p \rightarrow \infty} [pX(p)]$$

Valeur finale  $x \rightarrow \infty$

$$x = \infty = \lim_{p \rightarrow 0} [pX(p)]$$

Alors

$$\Theta(t \rightarrow 0^+) = \lim_{p \rightarrow \infty} p \tilde{\Theta}(p)$$

$$\Theta(t \rightarrow 0^+) = \lim_{p \rightarrow \infty} p \left[ \frac{1}{[(\sqrt{p} + x_1)(\sqrt{p} + x_2)]} + \frac{b}{\sqrt{p}[(\sqrt{p} + x_1)(\sqrt{p} + x_2)]} \right]$$

$$\Theta(t \rightarrow 0^+) \approx \lim_{p \rightarrow \infty} p \left[ \frac{1}{p} + \frac{b}{p\sqrt{p}} \right]$$

$$\Theta(t \rightarrow 0^+) \approx \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{p}{p} + \frac{b}{\sqrt{p}}$$

$$\Theta(t \rightarrow 0^+) \approx \lim_{p \rightarrow \infty} 1 + \frac{b}{\sqrt{p}}$$

$$\Theta(t \rightarrow 0^+) \approx 1$$

De même

$$\Theta(t \rightarrow \infty) = \lim_{p \rightarrow 0} p \tilde{\Theta}(p)$$

$$\Theta(t \rightarrow \infty) = \lim_{p \rightarrow 0} p \left[ \frac{1}{[(\sqrt{p} + x_1)(\sqrt{p} + x_2)]} + \frac{b}{\sqrt{p}[(\sqrt{p} + x_1)(\sqrt{p} + x_2)]} \right]$$

$$\Theta(t \rightarrow \infty) = \lim_{p \rightarrow 0} p \left[ \frac{1}{x_1 x_2} + \frac{b}{\sqrt{p} x_1 x_2} \right]$$

$$\Theta(t \rightarrow \infty) = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{x_1 x_2} + \frac{b\sqrt{p}}{x_1 x_2} = 0$$

**Dans notre cas général, calculons alors :**

$$E = \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{1}{x_1} \left[ \frac{1}{p + x_3} - \frac{1}{p + x_1} \right] - \frac{1}{x_2} \left[ \frac{1}{p + x_3} - \frac{1}{p + x_2} \right] \right]$$

$$E = \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{1}{(p + x_3)x_1} - \frac{1}{(p + x_1)x_1} - \frac{1}{(p + x_3)x_2} + \frac{1}{(p + x_2)x_2} \right]$$

$$= \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{(p + x_2)(p + x_1)x_2 - (p + x_3)(p + x_2)x_2 - (p + x_2)(p + x_1)x_1 + (p + x_3)(p + x_1)x_1}{(p + x_3)(p + x_2)(p + x_1)x_1 x_2} \right]$$

$$= \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{P^2 x_2 + P x_1 x_2 + P x_2^2 + x_1 x_2^2 - (P^2 x_2 + P x_2^2 + P x_2 x_3 + x_2^2 x_3) - (P^2 x_1 + P x_1^2 + P x_1 x_2 + x_1^2 x_2) + P^2 x_1 + P x_1^2 + P x_2 x_3 + x_1^2 x_3}{(p + x_3)(p + x_2)(p + x_1)x_1 x_2} \right]$$

$$= \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{P^2 x_2 + P x_1 x_2 + P x_2^2 + x_1 x_2^2 - P^2 x_2 - P x_2^2 - P x_2 x_3 - x_2^2 x_3 - P^2 x_1 - P x_1^2 - P x_1 x_2 - x_1^2 x_2 + P^2 x_1 + P x_1^2 + P x_2 x_3 + x_1^2 x_3}{(p + x_3)(p + x_2)(p + x_1)x_1 x_2} \right]$$

$$= \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{\cancel{P^2 x_2} + \cancel{P x_1 x_2} + \cancel{P x_2^2} + x_1 x_2^2 - \cancel{P^2 x_2} - \cancel{P x_2^2} - \cancel{P x_2 x_3} - x_2^2 x_3 - \cancel{P^2 x_1} - \cancel{P x_1^2} - \cancel{P x_1 x_2} - x_1^2 x_2 + \cancel{P^2 x_1} + \cancel{P x_1^2} + \cancel{P x_2 x_3} + x_1^2 x_3}{(p + x_3)(p + x_2)(p + x_1)x_1 x_2} \right]$$

$$E = \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{x_1 x_2^2 + -x_2^2 x_3 - x_1^2 x_2 + x_1^2 x_3}{(p + x_3)(p + x_2)(p + x_1)x_1 x_2} \right]$$

Dans notre cas :

$$x_3 = 0$$

Donc :

$$E = \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{1}{x_1} \left[ \frac{1}{p} - \frac{1}{p + x_1} \right] - \frac{1}{x_2} \left[ \frac{1}{p} - \frac{1}{p + x_2} \right] \right] = \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{x_1 x_2^2 - x_1^2 x_2}{(p)(p + x_2)(p + x_1)x_1 x_2} \right]$$

$$E = \frac{1}{(x_2 - x_1)x_1 x_2} \frac{x_1 x_2^2 - x_1^2 x_2}{(p)(p + x_2)(p + x_1)}$$

$$E = \frac{1}{(x_2 - x_1)x_1 x_2} \frac{(x_2 - x_1)x_1 x_2}{(p)(p + x_2)(p + x_1)}$$

$$E = \frac{1}{(\cancel{x_2 - x_1})x_1 x_2} \frac{(\cancel{x_2 - x_1})x_1 x_2}{(p + x_3)(p + x_2)(p + x_1)}$$

$$E = \frac{1}{(p)(p + x_2)(p + x_1)}$$

On a donc

$$\boxed{\frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{1}{x_1} \left[ \frac{1}{p} - \frac{1}{p + x_1} \right] - \frac{1}{x_2} \left[ \frac{1}{p} - \frac{1}{p + x_2} \right] \right] = \frac{1}{(p)(p + x_2)(p + x_1)}}$$

Posons  $P = \sqrt{p}$  :

$$\frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{1}{x_1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p} + x_1} \right] - \frac{1}{x_2} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p} + x_2} \right] \right] = \frac{1}{\sqrt{p}(\sqrt{p} + x_2)(\sqrt{p} + x_1)}$$

Appliquons une transformée de Laplace :

$$\left[ \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{1}{x_1} \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p} + x_1} \right] - \frac{1}{x_2} \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p} + x_2} \right] \right] \right]$$

$$= \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}(\sqrt{p} + x_2)(\sqrt{p} + x_1)} \right]$$

Or, on a vu que :

$$\mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p} + x_1} \right] = x_1 e^{x_1^2 t} * \operatorname{erfc}(x_1 \sqrt{t})$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p} + x_2} \right] = x_2 e^{x_2^2 t} * \operatorname{erfc}(x_2 \sqrt{t})$$

Par application :

$$\mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{1}{\sqrt{p}(\sqrt{p} + x_2)(\sqrt{p} + x_1)} \right] = \frac{1}{x_2 - x_1} [e^{x_1^2 t} * \operatorname{erfc}(x_1 \sqrt{t}) - e^{x_2^2 t} * \operatorname{erfc}(x_2 \sqrt{t})]$$

On a donc :

$$\frac{1}{(\sqrt{p} + x_1)(\sqrt{p} + x_2)} = \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ \frac{1}{(\sqrt{p} + x_1)} - \frac{1}{(\sqrt{p} + x_2)} \right]$$

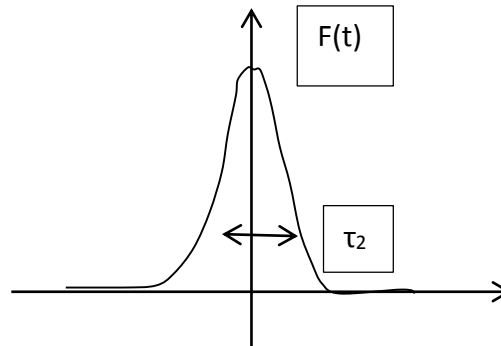
$$\frac{1}{\sqrt{p}(\sqrt{p} + x_2)(\sqrt{p} + x_1)} = \frac{1}{x_1(x_2 - x_1)} \left( \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p} + x_1} \right) - \frac{1}{x_2(x_2 - x_1)} \left( \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p} + x_2} \right)$$

En passant à la transformée de Laplace inverse avec les formules déjà vues auparavant, on a l'équation générale suivante :

$$\Theta(t) = \frac{T_1(t)}{T_{10}} = \frac{1}{x_2 - x_1} [x_2 * e^{x_2^2 t} * \operatorname{erfc}(x_2 \sqrt{t}) - x_1 * e^{x_1^2 t} * \operatorname{erfc}(x_1 \sqrt{t})]$$

$$+ \frac{b}{x_2 - x_1} [e^{x_1^2 t} * \operatorname{erfc}(x_1 \sqrt{t}) - e^{x_2^2 t} * \operatorname{erfc}(x_2 \sqrt{t})]$$

La réponse thermique à une impulsion laser d'une durée finie est caractérisée par une fonction  $f(t)$ .



**La réponse thermique est donnée par :**

$$T(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t - t') \cdot f(t') dt'$$

Dans notre cas,

$$T(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(t - t') \cdot f(t') dt'$$

Où  $\Theta$  est la réponse impulsionnelle thermique.

Or,

$$\begin{aligned} \Theta(t) = \frac{T_1(t)}{T_{10}} = \frac{1}{x_2 - x_1} [x_2 * e^{x_2^2 t} * \operatorname{erfc}(x_2 \sqrt{t}) - x_1 * e^{x_1^2 t} * \operatorname{erfc}(x_1 \sqrt{t})] \\ + \frac{1}{x_2 - x_1} [e^{x_1^2 t} * \operatorname{erfc}(x_1 \sqrt{t}) - e^{x_2^2 t} * \operatorname{erfc}(x_2 \sqrt{t})] \end{aligned}$$

Les seuls paramètres qui influent sont  $x_1$  et  $x_2$ . Or

$$X_1 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2} = -x_1$$

$$X_2 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2} = -x_2$$

Et,

$$\Delta = b^2 - 4\alpha$$

On a

$$b = \frac{G}{\eta}$$
$$\alpha = \frac{1}{\tau_0} = \frac{G}{C_1}$$

L'effusivité est connue et constante donc il suffit de déterminer  $G$  (liée à la résistance) et  $C_1$  lié à l'épaisseur de métal.

On a en effet,

$$\tau_0 = \frac{C_1}{G} = \frac{1}{\alpha}$$
$$\tau_1 = \frac{1}{a} = \left(\frac{C_1}{\eta}\right)^2$$
$$\tau_2 = \frac{1}{b^2} = \left(\frac{\eta}{G}\right)^2$$

Soit,

$$k = \frac{\tau_0}{\tau_1} = \frac{C_1}{G} * \frac{1}{\left(\frac{C_1}{\eta}\right)^2} = \frac{\eta^2}{G} = \eta * \frac{1}{b}$$

Comme l'effusivité du substrat est considéré comme constante donc si on définit le paramètre  $k$ , proportionnel à  $b$ , on a finalement accès à  $G$ .

Si on détermine  $\tau_0$  ou  $(C_1)$ , connaissant  $G$ , alors on a donc accès à  $\alpha$ .

### **3 Microscopie à Force Atomique (AFM)**

Comme nous l'avons déjà vu, ces dernières années ont été marquées par le développement de la microscopie à force atomique. En effet, cette technique fait partie de celles possédant la meilleure résolution (i.e 0.2-0.1 nm) avec la microscopie électronique à transmission (0.1 nm de résolution) et le STM (Scanning Tunneling Microscopy). Via l'utilisation d'une pointe nanométrique, il est alors possible d'approcher celle-ci de la surface et de mesurer des forces (0.01 à 1 nN). Elle va, en effet, ressentir des forces attractives ou répulsives et se comporter donc comme un capteur. De cette interaction entre la pointe et la surface à distinguer, on peut alors utiliser plusieurs modes de fonctionnement de l'AFM (Figure 12) :

- Contact
- Contact intermittent
- Non-Contact

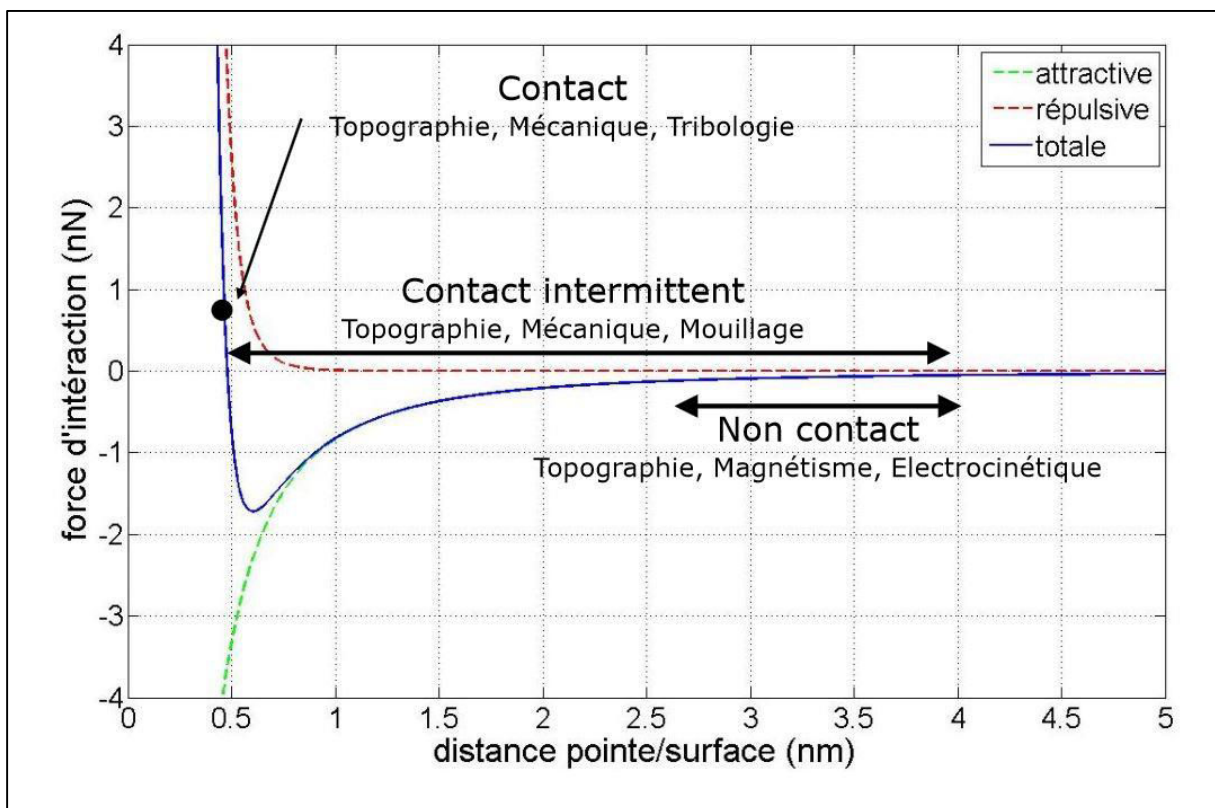


Figure 12 : Présentation des différents modes de fonctionnement de l'AFM avec une courbe de la force d'interaction en fonction de la distance pointe/surface (cf : présentation de Matthieu George au Forum des Microscopies à Sonde Locale, Ecully 2011)



Cette courbe (Figure 12) résulte de l'observation de la déflexion de la pointe en fonction de la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon. On considère que le micro-levier a une déflexion nulle loin de la surface. Plus on approche la pointe, plus la pointe ressent des forces attractives jusqu'à être en contact avec la surface. L'instrument continue alors de pousser la pointe contre la surface et des forces répulsives apparaissent. En effet, une force en surface se crée pour s'opposer à la pénétration de la pointe dans le matériau. On distingue alors un régime basé sur des forces répulsives.

### **3.1 Le mode contact**

Ce mode est le premier mode développé pour l'AFM, il est très utilisé car il permet de nombreuses mesures et donne accès de manière simple et rapide à la topographie de surface de notre échantillon en suivant la déflexion du cantilever. On peut noter que l'on peut effectuer des images en très haute résolution. Dans ce mode la pointe est toujours en contact avec la surface de l'échantillon, ce qui peut endommager l'échantillon (rayures) ou la pointe (agrandissement du rayon de courbure ou problème de double pointe). Il faut aussi dans ce cas prendre en compte les forces latérales. Les forces appliquées sur la surface par la pointe sont données par la loi de Hook :

$$F = -k * D$$

avec F, la force en Newton (N), k la constante de force de la pointe (N/m) et D, la distance de la déflexion (m).

Grâce à cette relation, on peut alors comprendre que l'on peut imager à force constante ou à hauteur constante

Ce mode est particulièrement utilisé pour obtenir des images de topographie de surface, faire de la nano-indentation ou des mesures de forces. On peut également faire des mesures électriques ou de la modification de surface. C'est pour cela qu'il fait partie des modes les plus utilisés.

### **3.2 Le mode contact-intermittent**

La principale motivation du mode oscillant est de profiter de l'avantage signal-bruit associé aux signaux modulés. On peut alors faire des images en mode oscillant avec une faible force pointe/surface. En effet quand la pointe oscillante approche la surface, l'oscillation est alors modifiée à cause de l'interaction entre la pointe et la surface. Cela conduit à une diminution de la fréquence et de l'amplitude de l'oscillation. Le scanner ajuste alors la hauteur en  $z$  pour maintenir la pointe à la distance voulue.

Le choix d'une petite ou d'une grande amplitude a un effet considérable. En utilisant une petite oscillation, on peut rester dans un régime avec des forces attractives. Cette technique sera discutée ultérieurement. On peut aussi utiliser des amplitudes plus importantes. Dans ce cas, la pointe aura un mouvement allant d'un régime très éloigné de la surface sans interaction à un régime en contact avec la surface et donc répulsif. Ce dernier mode est donc dynamique, passant sans arrêt d'un régime attractif à répulsif. Quand la pointe et la surface sont en contact, il est alors question de régime répulsif et quand la pointe est éloignée de la surface, on parle de régime attractif. Il est à noter que le mouvement de la pointe étant perpendiculaire à la surface, les forces latérales sont, dans ce mode, éliminées. Cependant la pointe étant en contact partiel avec l'échantillon, de la contamination peut être observée. Cependant, ce contact permet aussi d'étudier certaines propriétés des matériaux. Ce mode est utilisé pour obtenir des images de topographie de surface dans l'air, alors que cette dernière utilisation s'avère plus complexe en mode contact.

### **3.3 Le mode non-contact.**

Contrairement aux deux autres modes vus précédemment, en mode non-contact, la pointe doit être suffisamment proche de la surface mais sans la toucher. On reste alors dans un régime attractif. On suit l'interaction entre la pointe et la surface, c'est-à-dire les changements d'oscillation. En effet, en s'approchant de la surface, les forces de Van der Waals, vont exercer une force qui va modifier la fréquence propre de résonnance du micro-levier,  $\omega_0$ .

$$\omega_0 = c * \sqrt{k}$$

Où  $\omega_0$  désigne la fréquence propre de résonance ;  $c$ , est fonction du micro-levier  $k$  est la constante de raideur. L'ajout d'une force à l'approche de la surface entraîne une modification de la fréquence de résonance :

$$\omega'_0 = c\sqrt{k - f'}$$

Où  $f'$  désigne la dérivée de la force. On peut alors maintenir la pointe à une certaine distance de la surface et étudier la modification de l'oscillation. On a alors accès à la morphologie de surface.



# Thèse de Doctorat

David SINISCALCO

## Assemblage or/polymère d'épaisseur nanométrique : influence sur les propriétés physiques

### Résumé

Cette thèse s'inscrit dans une volonté de décrire l'impact de la température sur des systèmes hybrides et plus particulièrement sur un système or/polymère. L'utilisation et l'étude des propriétés de l'or en couche mince est un sujet d'actualité comme le montre le nombre important de publications chaque année (>6000). Les domaines d'applications sont nombreux en particulier dans les secteurs de l'électronique, du médical ou de l'énergie... De nombreux facteurs peuvent modifier les propriétés physiques (structure, électrique, optique) des assemblages nanométriques. Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier l'influence sur les propriétés physiques de l'assemblage de la température du substrat lors du dépôt des couches minces d'or.

Dans une première partie, les effets de la température sur la morphologie des surfaces des assemblages seront mis en évidence par une étude statistique d'images AFM. Afin de réaliser cette analyse nous avons développé une nouvelle méthode d'analyse de surface granulaire nommée - l'*Interfacial Differential Function*. Nous démontrerons l'efficacité de cette méthode statistique vis-à-vis des méthodes existantes en analysant différentes surfaces modèles et, en extrayant les distances caractéristiques (taille de grains, distance inter-grains). La méthode a ensuite été appliquée avec succès à l'étude de l'évolution de la morphologie de films minces d'or déposés sur silicium en fonction de la température du substrat lors du dépôt. Nous avons ainsi pu montrer que, contrairement à ce qui était décrit jusqu'ici dans la littérature, l'augmentation de la rugosité observée lorsque la température de dépôt augmente n'était pas due à une augmentation de la largeur des grains.

Dans une seconde partie, nous étudierons l'évolution de la structure interne des assemblages en fonction de la température de dépôt. La forte influence des propriétés thermiques du polymère sur la structure de l'assemblage nanométrique or/polymère a été mise en évidence par réflectivité de rayons X et par microscopie électronique à transmission. La combinaison de la réflectivité de rayons X associée avec la microscopie à force atomique nous a permis de révéler l'évolution avec la température de la structure qui passe d'une structure stratifiée à basse température à une structure plus complexe de type composite avec la présence de polystyrène en surface pour les hautes températures.

Dans une dernière partie, l'impact de la température sur les propriétés électriques, optiques des assemblages sera présenté. Le passage d'une surface conductrice à faible température à une surface isolante à haute température sera mis en évidence via une étude originale basée sur une cartographie de résistance électrique réalisée par AFM. Les propriétés d'exaltation optique seront quant à elles présentées à travers une étude par spectroscopie Raman.

En conclusion, les résultats de ce travail seront mis en perspectives par rapport à des applications potentielles telles que l'électronique flexible ou la fabrication de capteurs.

### Mots clés :

**AFM, polymère, or, matériaux hybrides, mesures électriques, réflectivité de rayons-X, SERS, thermoréflectance, statistique, Interfacial Differential Function, structure interne, morphologie de surface, propriétés, Raman**

### Abstract

This thesis is part of an effort to describe the impact of temperature on hybrid systems and more particularly on a gold/polymer system. The use and study of properties of gold thin film is a timely topic as evidenced by the large number of publications each year (>6000). The fields of applications are numerous especially in areas of electronics, medical or energy... Many factors can modify physical properties (structural, electrical, optical) of nanoscale assemblies. In this work, we have chosen to study the influence on physical properties of the assembly of the substrate temperature during the deposition of thin layers of gold.

In the first part, effects of temperature on the surface morphology of the assemblies will become apparent from a statistical study of AFM images. To perform this analysis we have developed a new granular analysis method called *IDF* – Interfacial Differential Function. We will demonstrate the effectiveness of this statistical approach against the existing methods by analyzing different models and surfaces, by extracting the characteristic distances (grain size, inter-grain distance). The method has been successfully applied to the study by demonstrating changes in the morphology of thin films deposited on silicon versus the temperature of the substrate during deposition. We were able to show that, contrary to what previously described in the literature, the increased roughness observed when the deposition temperature increased, is not due to an increase in the width of the grains.

In a second part, we will study the evolution of the internal structure of assemblies based on the deposition temperature. The strong influence of the thermal properties of the polymer structure on the gold/polymer nano-assembly has been shown by X-ray reflectivity and transmission electron microscopy. The combination of x-ray reflectivity associated with the atomic force microscopy has allowed us to reveal the evolution with the temperature of the structure changes from a layered structure at low temperature to a more complex structure of composite type with the presence of polystyrene on the surface for high temperatures.

In the last part, the impact of temperature on optical electric properties, assemblies will be presented. The transition from a conductive surface at low temperature to a high temperature insulating surface will be highlighted via an original study based on a mapping of electrical resistance produced by AFM. Optical exaltation properties will be presented through a study by Raman spectroscopy.

In conclusion, results of this work will be put in perspective with respect to potential applications such as flexible electronics and fabrication of sensors.

### Key Words :

**AFM, polymer, gold, hybrid materials, electrical measurements, x rays reflectivity, SERS, thermo-reflectance, statistics, interfacial differential function, internal structure, surface morphology, properties, raman.**